

1P069

## アルキルアミド置換ジベンゾ[18]crown-6 誘導体の 合成と機能開拓

(東北大院・工<sup>1</sup>, 東北大・多元物質科学研究所<sup>2</sup>)

○木村 悠航<sup>1</sup>, 小林 崇幸<sup>1</sup>, 武田 貴志<sup>1,2</sup>, 星野 哲久<sup>1,2</sup>, 芥川 智行<sup>1,2</sup>

Preparation and Functions of Tetraalkylamide-Substituted Dibenzo[18]crown-6 Derivative

<sup>1</sup> Graduate School of Engineering, Tohoku University and <sup>2</sup> IMRAM, Tohoku University

Yuko Kimura,<sup>1</sup> Takayuki Kobayasi,<sup>1</sup> Takashi Takeda,<sup>1, 2</sup> Norihisa Hoshino,<sup>1, 2</sup>

and Tomoyuki Akutagawa<sup>1, 2</sup>

【序】 クラウンエーテルは構造式

$(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-)_n$  で表される環状エーテルであり、金属イオンやアンモニウム塩のような正電荷を持つカチオンを選択的にキャビティ内に取り込むことで包接錯体を形成する。これまでにキラル分子認

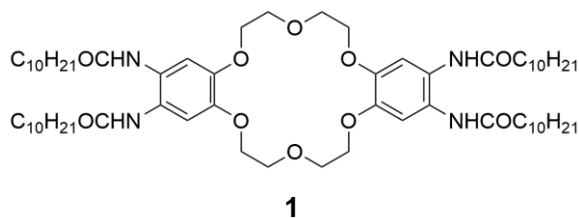


Figure 1. Molecular structure of 1.

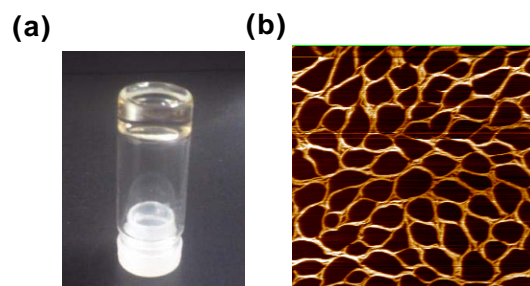
識や発光特性などの機能付加を行ったクラウンエーテル誘導体の開発が行われているが、アルキルアミド基を導入した誘導体は報告されていない。そこで、本研究では、新規なアルキルアミド置換ジベンゾ[18]crown-6 誘導体 (1) を作製し、その基礎物性およびイオン包接と連動した新たな機能の開拓を目指した研究を行った。

【実験】 分子 1 は、dibenzo[18]crown-6 を出発物質として既報に従いアミノ基を導入したのち、アルキルアミド化を行った。<sup>[1]</sup> オルガノゲルの形成は、種々の溶媒に分子 1 を 10 mM の濃度でバイアルに加熱溶解させ、室温まで冷却する事でゾル-ゲル転移を観測した。オルガノゲルの形成は、高い確率でナノファイバーの形成に対応する事から、マイカ基板上にスピコート膜を作製し、その AFM 観測を行った。また、相転移の有無を確認するために、173 ~ 503 K の温度領域で掃引速度 5 K min<sup>-1</sup> で DSC 測定を行った。液晶性の評価は、XRD および偏光顕微鏡観測から実施した。

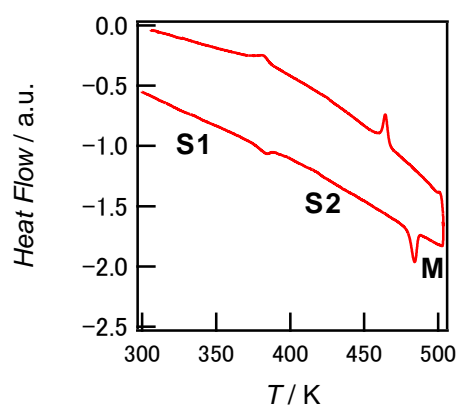
【結果・考察】 分子 **1** は  $\text{CHCl}_3$ , Toluene, DMF および DMSO などの有機溶媒中で透明なオルガノゲルを形成した (Figure 2a)。また、分子 **1** の 0.18 mM 溶液をスピコート法でマイカ基板上に固定すると、幅 200 nm および高さ 3 nm のナノファイバーの形成が確認された (Figure 2b)。アルキルアミド基の存在は、分子間 N-H $\cdots$ O=水素結合による一次元カラムナー相の形成に有効に働くことが知られている。ナノファイバーの形成は、分子末端の4本のアルキルアミド基間で分子間水素結合が形成したためと考えられる。また、DSC 測定では、380 K 付近に固相 (S1)–固相 (S2)転移が見られ、480 K に固相–液晶相転移に対応するピークが観測された (Figure 3)。また、液晶–等方性液体転移は、520 K 付近で生じた。液晶状態における XRD 測定では 2 つのピークが出現し (Figure 4)、それぞれのピークは 38.7 および 4.44 Å の周期構造に対応する。温度可変偏光顕微鏡観測からも、480 K 以上の温度域でディスコチックカラムナー相の形成を示唆するテクスチャーが確認された。4本のアルキルアミド鎖が互いに分子間水素結合を形成し、かつベンゼン環がスタックしたカラムナー構造の形成は、[18]crown-6 部位の一次元配列によるチャンネル構造の形成を示唆している。キャビティ中に各種イオンを導入した状態における分子集合体の形成に関する検討も併せて報告する。

## 参考文献

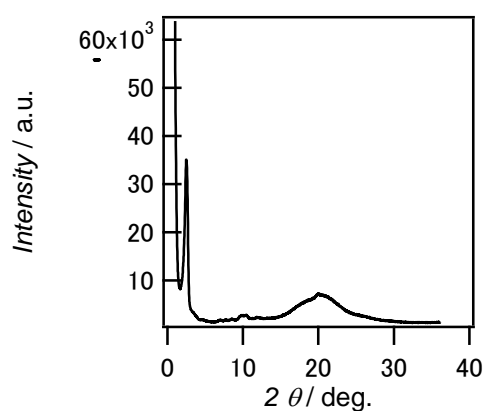
[1] Xian,H. et al., *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 9642.



**Figure 2.** (a) Gelation and (b) AFM image (2500 x 2500 nm<sup>2</sup>) of **1**.



**Figure 3.** DSC chart of **1**.



**Figure 4.** XRD chart of **1** at 500 K.