

フルオレンを基盤とした高結晶性分子ピンセットの開発と固相における分子認識

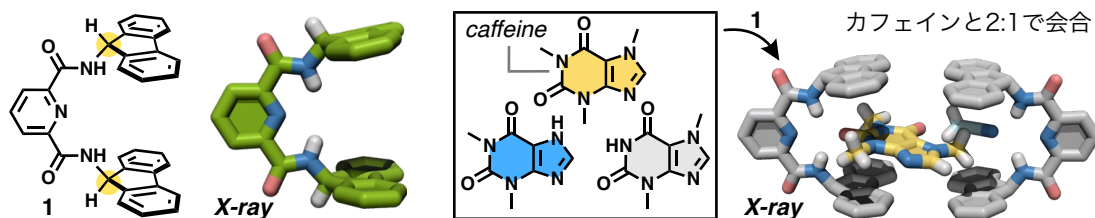
(東京科学大理) ○山科 雅裕・渡邊 佑・豊田 真司

Development of highly crystalline fluorene-based molecular tweezers and molecular recognition in the solid state (*School of Science, Institute of Science Tokyo*) ○Masahiro Yamashina, Yu Watanabe, Shinji Toyota

Molecular tweezers is a classical host molecule composed of a framework with two opposing planar units. In this study, we synthesized fluorene-based molecular tweezers linked at sp^3 carbon atoms. In a solution, the molecular tweezers had moderate binding constants toward planar molecules bearing polar functional groups. The tweezers readily co-crystallized with guests in an aqueous solution. Furthermore, the tweezers successfully achieved highly selective recognition of caffeine through co-crystallization, effectively extracting it from mixtures of water-soluble xanthines.

Keywords: *molecular tweezers; host-guest; organic crystal; molecular recognition*

分子ピンセットは骨格中に向き合う2つの平面分子をもち、他の分子を掴むことができる古典的なホスト分子である^[1]。従来の分子ピンセットは平面分子を平行に保つため、フェニレンなどのスペーサーを介した構造を有していた。本研究では分子骨格の剛直性の向上を狙い、フルオレンを基盤とした分子ピンセット **1** を開発した。フルオレンは sp^3 炭素を含むため、パネルの方向性をスペーサー無しで調整できる。**1** は $CHCl_3$ 中で極性官能基をもつ平面分子（アントラキノンやアクリジン）を 1:1 の会合比で包接することがわかった。その会合定数 K_a は $10 \sim 10^3 \text{ M}^{-1}$ オーダーであり、類似形状の柔軟な分子ピンセットの会合定数より最大 18 倍高かった。また、**1** の CH_3CN 溶液に少量の水を加えると、直ちに白色の板状結晶が析出した。X線結晶構造解析の結果、**1** は2分子の CH_3CN を包接し、それぞれの $1 \cdot (CH_3CN)_2$ 同士は $\pi-\pi$ 相互作用と $CH-\pi$ 相互作用で積層していた。同様の操作をアクリジンなどのゲスト分子共存下で行ったところ、ゲスト分子は K_a の大小に関わらず、すべて **1** に包接された状態で共結晶化した。さらに **1** の高い共結晶性を利用し、水溶性のキサンチン類の混合物から、2:1 会合体形成を介したカフェインの高選択的な抽出に成功した。



Reference

[1] M. Hardouin-Lerouge, P. Hudhomme, M. Sallé, *Chem. Soc. Rev.*, **2011**, 40, 30–43.