

水溶性シクロパラフェニレンとのホスト-ゲスト錯体の形成による フラーレンの水への分散

(京大化研) ○石田 康介・孫 連盛・茅原 栄一・山子 茂

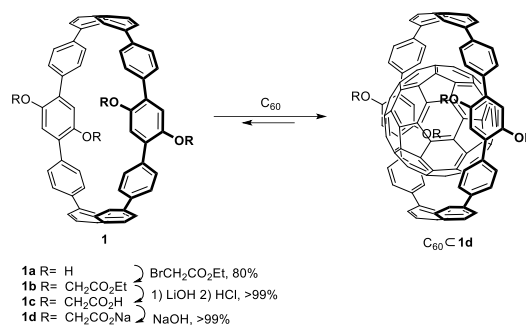
Dispersion of Fullerenes in Water by the Host-guest Complex Formation with a Water-soluble Cycloparaphenylene (*Institute for Chemical Research, Kyoto University*) ○Kosuke Ishida, Lianshieng Sun, Eiichi Kayahara, Shigeru Yamago

We report here the synthesis of a water-soluble CPP derivative and its utilization for solubilizing fullerenes in water by the host-guest complex formation. A water soluble [10]CPP **1d** having four sodium carboxylate groups were synthesized from tetrahydroxyl [10]CPP (**1a**). While the direct complex formation between **1d** and C₆₀ in water resulted in low encapsulation efficiency, the complexation between carboxylic acid **1c** and C₆₀ in DMSO/toluene mixture and subsequent dialysis in water successfully gave the desired water soluble complex.

Keywords : Cycloparaphenylene, Host-guest chemistry, Fullerene, Water-soluble, Cyclic π conjugated molecule

フラーレンの水溶化は生物学的応用の観点からも多大な興味を集めている。¹ 化学反応を用いた水溶性の付与の例が多いが、反応により共役長が減少してしまう。それに対し、水溶性ホストを用いた pristine フラーレンの水溶化が興味深い、その例は限られている。² 我々は、すでにテトラヒドロキシ[10]シクロパラフェニレン **1a** (Scheme 1) の大量合成法の開発に成功している。³ 本研究では、**1a** のヒドロキシ基の修飾により CPP の水溶化に成功するとともに、これとフラーレン C₆₀ とのホスト-ゲスト錯体形成により、C₆₀ の水溶化を行ったので報告する。

1a とブromo酢酸エチルとの反応により、エステル体 **1b** が 80%の収率で得られた。エステルの加水分解の後、得られたカルボン酸 **1c** に NaOH を作用させることでカルボン酸ナトリウム塩 **1d** が定量的に得られた。さらに、**1d** が水中で高い溶解性を持つことが分かった。**1d** の DMSO 溶液に対して、1 当量の C₆₀ トルエン溶液を加えることで錯形成を行った。さらに、この混合溶液の透析を水中で行い、溶媒交換を行った。得られた水溶液の吸収スペクトル、GPC 測定から、ホスト-ゲスト錯体が水に溶解していることが示唆された。



Scheme 1. Synthesis of carboxylic sodium salt **1d** and formation of host-guest complex with C₆₀

References

- 1) Chiang, L. Y.; Bhonsle, J. B.; Wang, L.; Shu, S. F.; Chang, T. M.; Hwu, J. R. *Tetrahedron*. **1996**, 52, 4963.
- 2) (a) Andersson, T.; Nilsson, K.; Sundahl, M.; Westman, G.; Wennerstrom, O. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 604. (b) Williams, R. M.; Verhoeven, J.W. *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*. **1992**, 111, 531. (c) Constabel, F.; Geckeler, K. E. *Tetrahedron Letters*. **2004**, 45, 2071.
- 3) Kayahara, E.; Sun, L.; Onishi, H.; Suzuki, T.; Fukushima, T.; Sawada, A.; Kaji, H.; Yamago, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, 139, 18480.