錯形成を利用した大環状化合物の合成と構造および機能

鍋島 達弥*
齊木 利幸
秋根 茂久

Synthesis of Macrocyclic Compounds by Utilizing Metal Complexation, Their Structure and Function

Tatsuya Nabeshima*, Toshiyuki Saiki, and Shigehisa Akine

Construction of macrocyclic and macrobicyclic compounds by utilizing coordinate bonds is one of the most fascinating current topics in supramolecular chemistry. A variety of valency of the metal ions and direction of the bonds are available according to combination of the ligands and the metals. Many metal complexes are known to catalyze chemical reactions. Thus, various molecules which work not only as a host but also as a catalyst can be designed on the basis of the strategy described above.

Linear or branched molecules containing a suitable ligand at ends of the chains are converted to the corresponding pseudocrown ethers, pseudocryptands and pseudocyclophanes by complexation with a metal ion to result in an allosteric effect on the guest binding. Molecular assembling by coordinate bonding is another excellent way to yield metallo-macrocycles. The structure and function of the complexes can be modulated by reaction conditions, additional ligands, etc.

Key words: host-guest, supramolecular chemistry, molecular assembling, pseudomacrocyclic compound, discrete metal complex, chelate complex, allosteric effect, metallo-host

はじめに

近年のホスト-ゲスト化学においては、従来の共有結合によって構成されたホスト分子だけでなく、配位結合や水素結合などの分子間相互作用を利用してその構造を変換したり、いくつかの分子を含目的に組織化あるいは集積化させて生じる超分子をホストとする新しいアプローチが注目され、活発な研究が展開されるようになった。比較的小さな分子をゲストとする場合であっても、共有結合型ホストを合成するにはかなりの労力を必要とするのに比べ、この方法ではそれが著しく軽減されるのがその理由の1つである。なかでも配位結合を利用したものは特に注目を集め、超分子化学の大きな潮流の1つとなっている。それは配位結合が他の分子間相互作用に比べて強いために生じた超分子構造がかなり安定になること、および van der Waals 力のように方向性のない弱い相互作用とは異なり、相互作用の方向性を厳密に規定することができるからである。しかもその方向性は金属の種類はもちろんのこと、同じ金属でもその酸化数や配位子の種類、また場合によっては外圏部にある対アニオンによっても自在に制御することが可能であることも大きな魅力となっている。すなわち適当な条件を与えれば

分子に剛直性と柔軟性の相反する構造の二面性を賦与できる点も研究者の心を引きつけているのである。このような方法で得た含金属ホストは合成的なメリットを越えた次のような特長をもつ。まずホストの金属部位は静電荷を帯びているため、これが認識場近傍の新しい静電相互作用部位として作用できること。この際、錯体部の構造に応じてゲストはその内圏あるいは外圏で相互作用することができるので、認識様式の多様性を実現するのに適していること。また上述のように、金属の酸化数は配位構造を決める最も重要な因子の1つであるので、含金属型ホストは酸化還元反応によって構造および機能を同時にコントロールできるホストになること。それ以外にも pH や光などの外部因子や、もちろんゲストなるイオンや分子によっても構造は摂動を受けることになるので、多元応答性システムになりうること。さらに配位結合を形成している金属がホストのコンホメーション変化を誘起する調節因子となる場合には、アロステリック認識システムとなることなど、機能のコントロールシステムとしての意義もある。従って、上述のメタロホストは構造や機能が外部情報にตอบสนองして分子レベルの情報の授受、保存、発信、伝達、増幅といった分子素子として必要な機能の発現に都合の良い性質をもつ分子群であるともいえる。

生体内の物質変換や輸送では、しばしば複数の機能システム(例えば酵素)が集積し、いわゆるカスケードシス

* 筑波大学化学系()

* Department of Chemistry, University of Tsukuba ()

テムとなってその機能を担っているため、高速で高効率な機能が発現している。このような観点からしても、含金属ホストは高い潜在能力をもつ化合物である。それは適当な配位子と金属を選択すれば含金属ホスト間をさらに別のリガンドによって連結してホストの集積が容易に行えるからである。こうしてディスクリートなホストでは実現が困難である高機能性を容易に達成できると考えられる。もちろんホストの集積化はナノスケールあるいはメゾスケールの巨大な分子システムへの発展が可能であり、機能性材料などの実用化に向けても新境地を開拓できる。このような無限構造をもつホストを構築するためには当然、その構成ユニットとなるディスクリートな分子の化学が重要である。

そこで本総説ではディスクリートな、すなわち一分子として振る舞う含金属ホストの合成・構造および機能を中心に述べ、外部因子によるこれらの機能の制御とその展開について解説する。

1. 配位結合を利用した鎖状化合物から環状化合物への変換による含金属ホストの合成と機能

1.1 直鎖状構造から環状構造への変換

自由度の高い一次元鎖状化合物の末端に金属配位部をもつ分子は適当な金属との錯形成によって相当する環状化合物となる。一般に直鎖状ホストは誘導適合型の認識しかできないため、その捕捉力や選択性は高くないが、環状構造にしていわゆる大環状効果を発現させることでこれを高めようとするのがこの手法である。この最初の例となったのがポリエーテルの両端にビピリジンをもつ化合物 1 である (図 1)^{1,2)}。このビピリジン部は 4 位の芳香族置換基のために逆供与が強化されているとともに、2 位のメチル基あるいはメチレン基のために、無置換の 2,2'-ビピリジンと比べてはるかに安定に Cu^{I} と正四面体型錯体を形成して定量的に擬クラウンエーテルを与える。またこの擬クラウンエーテルはそのラセン構造に由来する分子不斉をもつので、ラセミ体として得られる。この錯体の配位子交換反応は分子間では NMR のタイムスケールにおいて遅いが分子内では速い。そのためこの擬クラウンエーテルのラセミ化を室温で止めることはできない。しかし人間のタイムスケールでは分子間の配位子交換も起こるため 1 と Cu^{I} との反応では 1:1 の錯体のみが得られ 2:2、あるいはそれ以上のオリゴマーは、たといいったん生成したとしてもエントロピー的に有利な 1:1 錯体となる。これが定量的な変換が行える理由である。ちなみにリガンド交換が非常に速い場合には、錯体形成の際の濃度の影響を著しく受けてしまい、基質濃度が高い場合に多量体が生成してしまうことがある。一方、配位結合にはほぼ不可逆に近い強固な結合が数多

くあり、もしこのような結合を利用して分子の組織化を行った場合には、オリゴマーなどが生成してしまうともはや目的の分子内環化生成物にはならないことになる。このような場合に 1:1 錯体を得るには、共有結合により環化生成物を得る場合と同様に高希釈条件などが必要になる。

さて、この擬クラウンエーテルは前駆体の 1 と比べ、アルカリ金属イオンの液膜間輸送において高い K^+ 選択性を示すようになるので、 Cu^{I} が調節因子として働き輸送選択性における正のアロステリーを発現したことになる。

Fig. 1

このように、上述の擬クラウンエーテルの生成で見られる適度なリガンド交換速度は配位結合を利用した分子構築体を合成するのに非常に重要な因子となる。テンプレートとなる物質を添加して、目的の生成物を与える遷移状態を有利にする方法などもこれに代わるものとして考えられるが、特殊な場合を除いて定量的環化は難しく、一般的な方法にはなりがたい。

類似の系として、オキシム部位をもつ 2 は Ni^{II} , Zn^{II} , Cu^{II} などの遷移金属と錯形成して環状構造となり、そのポリエーテル部で Ba^{2+} を捕捉する (図 2)³⁾。この Zn^{II} および Cu^{II} 錯体については X 線結晶構造解析が報告されており、 Ni^{II} と Cu^{II} 錯体については電気化学的な検討も行われている。

Fig. 2

末端にホスフィン配位子をもつ 3 は Mo^{4+} や Pt^{5+} によ

り擬クラウンエーテルを与える。Mo 錯体においては、ポリエーテルの酸素数が4の場合に Li^+ を Na^+ よりも強く取り込み、酸素数5の時は Na^+ を Li^+ よりも強く捕捉する(図3)。しかし3とPdとの錯体⁶⁾では *anti* 体と *syn* 体との間の平衡があるためにこれらの混合物になるばかりではなく、オリゴマーの生成も見られる。先に述べたリガンド交換が速い場合の一例である。この種のホスフィンリガンドを有する擬クラウンエーテルとしては $\text{Ru}^{7)}$, $\text{Hg}^{8)}$, $\text{Ag}^{9)}$, $\text{Au}^{9)}$ 錯体なども合成されている。

Fig. 3

ヒドラゾン骨格をもつポリエーテル4は Cu^{II} の抽出率がアルカリ金属イオンの存在により増大する(図4)¹⁰⁾。この原因はクラウン様の認識場形成のためとされている。ちょうど1とは逆でアルカリ金属イオンによる遷移金属捕捉の制御が注目されているが本質的には同じ現象である。その他、 β -ジケトン配位子とする擬クラウンエーテルでも同様な効果が報告されている¹¹⁾。

Fig. 4

ところで $1 \cdot \text{Cu}^{\text{I}}$ は上述のように分子不斉をもつがそのラセミ化が速い。従って不斉ホストとして用いるためにはこの速度を抑える必要がある。そこで1の両端にもう1つのピリジンを導入して4つの Cu^{I} 配位部をもつ擬クラウンエーテル5を合成したところ、少なくともNMRのタイムスケールにおいてリガンド交換を抑えられることがわかった(図5)^{2,12)}。この分子のポリエーテル鎖に不斉部位を導入した擬クラウンエーテル6でも同様であったが、銅錯体部の Δ 型と Λ 型との比は1:1であった。しかしここにマンデル酸の塩をゲストとして添加すると ^1H NMR によってその不斉を識別できることが明らかとなり、不斉識別試薬としても擬クラウンエーテルの概念が応用可能であることが示された²⁾。また、擬クラウン環にピリジン部位と不斉部位が導入された

Fig. 5

7・Cu^Iではフェネチルアンモニウム塩の*S*体の方を*R*体よりも強く取り込む不斉ホストになることが報告されている(図6)¹³⁾。錯体でない7ではこの識別は全く起こらず、一種のアロステリックシステムといえよう。

Fig. 6

最近我々は不斉部位としてビナフチル骨格を導入した擬クラウンエーテル8を合成した¹⁴⁾。この分子は1と同様にピピリジン-Cu^I錯体部が正四面体型となるために、ΔとΛの2つの構造をとることができる。従ってラセン型と非ラセン型の2つのジアステレオマーが存在することになり、実際にその比は¹H NMRより42:58であった。ところがここにNa⁺を添加するとそのジアステレオマー比は変化し4当量添加した場合には89:11と、ほぼ一方のジアステレオマーになることがわかった。CDスペクトルから、Na⁺を取り込むことで有利になるのはラセン型であることも明らかとなった(図7)。CPKモデルからもラセン型の方が非ラセン型よりも効果的にNa⁺を捕捉するのに都合のよい構造となっていることがわかる。ポリエーテルの酸素原子がNa⁺に配位することでホストの構造が剛直になり、その結果、ビナフチルの不斉構造の情報がCu^I錯体部へと伝達したとみることができる。つまり不斉情報をアキラルで等方的なイオンによって制御した興味深い現象であり、これからの不斉構造の伝達・制御の新しい手法となると思われる。

Fig. 7

れる。このシステムはCu^I錯体部が置換活性であることをうまく利用した一例であるといえよう。さらに付け加えれば、この系はNa⁺とCu^Iの2つの外部情報を両方とも与えたときにはじめてMLCT領域にCDが観察されるのであるから、一種のAND型の分子論理素子ともみなせる。

不斉情報をもたない外部刺激による不斉構造の変換や分子論理素子は最近のホットなトピックスとして注目を集めている。一例を挙げれば、9は酸化還元反応によってヘリカルキラルティーが逆転するため、そのCDスペクトルの符号が反転する(図8)¹⁵⁾。

Fig. 8

ポリエーテル部に硫黄原子を導入した擬チアクラウンエーテルも1と同様な手法で簡単に合成することができる。例えば10では、Cu^I錯体となることでAg⁺に対する認識力が増大する(図9)¹⁶⁾。

Fig. 9

1.2 枝分かれ鎖状分子から環状構造への変換

錯形成で生じるホストの認識能を強化し、より高い選択性を発現させるためには、二環式のクリプタンド型に

変換するのが1つの有力な方法である。この方針に基づき設計されたのがジアザクラウンエーテルにピビリジンを2つ導入したビスリアートエーテル型ホスト11である。11も定量的に Cu^{I} と錯形成して相当する擬クリプタンドを与え、アルカリ金属と Cu^{I} を同時にしかも強く捕捉するホストとなる(図10)¹⁷⁾。類似な系としてカテコール部もつジアザクラウン誘導体がある。この分子はホウ酸との錯形成により擬クリプタンドになるが、そのホウ酸エステル部は負電荷をもつことになるので、これを中和するように正電荷をもつゲストのアルカリ金属イオンを非常に強く取り込む。12の場合高い K^+ 選択性を示す(図11)¹⁸⁾。

Fig. 10

12

Fig. 11

擬クリプタンドを合成するにはトリポダンドをその前駆体とする方法も考えられる。我々が最近開発した13は2,2'-ピビリジンの β 位に置換基をもつため、 Fe^{II} と非常に速やかにしかも定量的に相当する正八面体型錯体を与える(図12)¹⁹⁾。こうして生じた擬クリプタンド空孔は Cs^+ に対して高い会合定数と選択性をもつが Na^+ はほとんど取り込まない。前駆体の13はこれと全く逆の認識挙動をするので、このシステムは Cs^+ に対しては正の、 Na^+ に対しては負のアロステリック効果を示す例となる。同様の効果はこれを用いた液膜間輸送でもみられる。ごく最近、この擬クリプタンドはアミノ酸のエステルの塩酸塩を認識するが、単純な一級アミンの塩酸塩とは相互作用しないことがわかるなど、複雑なゲストに対する認識システムや不斉ホストなどへの展開が期待される。

遷移金属の取り込みのコントロールにおいてもトリポ

Fig. 12

ダンド型のアロステリックシステムが報告されている²⁰⁾。Shanzer らが合成した14,15は2箇所の Fe^{III} 取り込み部位を持ち、14の場合では1段目の錯形成が2段目の錯形成を阻害する負のアロステリックシステムとなるが、15では逆に正のアロステリック効果を示す(図13)。

Fig. 13

1.3 大きなゲスト認識のための擬環状化合物の合成

アルカリ金属イオンなどの金属イオンよりも大きな有機分子をゲストとするには、一般に認識場が4, 5 Å以上の大きさが必要であるので、シクロファン型ホストがその有力な候補となる。ここでは両末端に配位部をもつ鎖状分子で、芳香環を含んだ前駆体から環状化合物への変換で生じる擬シクロファン型ホストについて述べる。

配位部位としてエチレンジアミンをもつジ四級アンモニウム塩16は Cu^{II} と1:1で錯形成して擬シクロファンとなる(図14)²¹⁾。この分子は比較的簡単な構造であるにもかかわらず、水中でダンシルアミドに対する取り込みが向上する。17は2つの Cu^{II} と錯形成して環状ホストとなる²²⁾。ここで錯体部の金属は環状構造を保持するために使われるだけでなく、選択的な加水分解の触媒部位としても作用する。例えば β -アミノ酸の p -ニトロフェニルエステルに対しては加速効果を示すが、 α -ア

ミノ酸のそれに対しては逆に減速する(図 15)。化合物 18 ではイミノ二酢酸部が作用して Ca^{2+} と 1 : 1 の環化生成物を与え、この擬シクロファン空孔には 6-(*p*-トルイジノ)-2-ナフタレンスルホン酸アニオンを取り込む ($n=4$ のとき, $K_a = 5000 \text{ M}^{-1}$) (図 16)²³。以上のいずれの例も水中で生じた空孔による疎水作用でゲストの取り込みを行っている。

Fig. 14

Fig. 15

Fig. 16

複雑な構造のゲストに対する認識能を制御するシステムとして我々はビスフェノール A 骨格とアンモニウム部位をもつ化合物 19 を合成した²⁴。19 は Cu^{I} と定量的に 1 : 1 の錯形成をして擬シクロファンとなる。生じた空孔の近傍にはアンモニウム基が静電相互作用部として存在するので、この両者が協同的に働く認識様式が期待される。ゲストに FMN (フラビンモノヌクレオチド) の Na 塩を使用して溶媒抽出や液膜間輸送を行ったところ、擬シクロファン生成による親和力の向上が観察され、この協同的認識が支持された(図 17)。

またビスエチレンジアミン型ホスト 20 は Zn^{II} や Cu^{II} と反応して擬シクロファン $20 \cdot \text{M}^{\text{II}}$ を与える²⁵。 Zn^{II} 錯体では、ナフチル基をもつゲスト 21 をビフェニル基をもつ 22 よりも 36 倍強く捕捉する。一方、 Cu^{II} では後者を 7 倍以上取り込むので、金属の交換により選択性が

Fig. 17

Fig. 18

260 倍以上変化したことになる。

以上のように、錯形成によって柔軟な構造の前駆体を環状で比較的剛直な構造のホストに変換する方法は認識力の強化を簡単にしかも効果的に行うことができる。そのほか錯形成によって認識場のコンホメーションや空間的配置をコントロールしてゲストの取り込みを制御する例も各種報告されているがここでは割愛する。

次に、分子の組織化や集積化をさらに進めた手法となる、複数の配位子を複数の金属によって 1 つの分子に変換するシステムについて述べる。

2. 配位結合を利用した集積型環状化合物の合成と機能

ここでは、各集積要素間の空間的配置をより厳密に規定できるキレート型配位部位を複数導入した配位子を用いた例について紹介し、ピリジンなどの単座配位子の例

については他に譲る²⁶⁾。さて、含金属集積体を図19に示した集積のパターン別に分類し、これにそって環構造の形成の選択性や生成した環状錯体の機能について、以下に述べる。また、大きさや形の異なる集積錯体の作り分けについても簡単に最後に触れる。

Fig. 19

2.1 M_2L_2 型環状錯体

メタロホスト 23 は 1,4-ジアザビシクロ[2.2.2]オクタンに対するダイトピックなレセプターとして働く²⁷⁾。その会合定数は 220 M^{-1} であり、モノアミン(キヌクリジン)の 7 M^{-1} より大きな値となっている。ゲストの2つの窒素原子がホストの2つの銅原子に効果的に配位できる距離にあるため、選択的な認識が可能になっている。

ビス(フェニルアラニン)配位子から誘導される金属錯体 24 は水中でピレンなどの芳香族炭化水素を捕捉し輸送する²⁸⁾。水溶液中で生じる疎水的な空孔がゲストの取り込みに有効に働いている。

芳香族ジイミド部位を有するビピリジン配位子に等モル量の Zn^{II} を低濃度で反応させることにより、 M_2L_2 型のラセン型錯体 25 が生成する^{29,30)}。 p -および o -ジメトキシベンゼンがこのホストに結合し、 π -ドナーと π -アクセプターのスタッキングにより擬シクロファンを安定化する。また錯体 25 にジナフトクラウンエーテル 26 を共存させると収率よくカテナン 25・26 に変換できる(図20)³¹⁾。

2.2 M_3L_3 型環状錯体

3-ヒドロキシ-2-ピリドンと π -アレーン錯体 $[\text{LRuCl}_2]_2$ を塩基存在下反応させることにより、 M_3L_3 型含金属環状化合物 27 が得られる^{32,33)}。これらの錯体はクロロホルムやメタノール中でリチウムイオンを強く認識し、配位子 L によってはナトリウムイオンも認識するが、カリウムイオンに対してはどの配位子の場合でも全く認識しない(図21)。また、アルカリ金属塩を添加すると酸化電位が最大 385 mV 正にシフトするなど、レドックス応答型ホストとしても機能する。

有機ゲスト分子と相互作用する環状三核錯体も知られ

Fig. 20

ている。ピアセチレン-ホスフィン配位子と $[\text{RuCl}_3(\text{tpy})]$ の反応により環状の二核錯体 28 および三核錯体 29 が得られる(図21)³⁴⁾。いずれの錯体も、アニソールやジメトキシベンゼンを共存させるとルテニウム部位に基づく発光強度が大きく増加する。その濃度依存性から求めた会合定数は三核錯体 29 とアニソールとの場合、 2370 M^{-1} である。

Fig. 21

2.3 M_nL_n ($n \geq 4$) 型の環状錯体

$[\text{Ni}(\text{MeCN})_6](\text{BF}_4)_2$ と配位子 bptz をメタノール中 1:1 のモル比で混合することにより、グリッド型の四核錯体 30 が 74% の収率で得られる³⁵⁾。結晶中でテトラフルオロホウ酸イオンが空孔内に入っていること(図

22), その他のアニオンでは結晶性物質が得られないことから, アニオンによるテンプレート効果が四核錯体の選択的な生成に必須であることがわかる。

Fig. 22

ピリジン環を有するヒドロキサム酸誘導体と酢酸銅(II)に硝酸ウラニルを加えることにより, 平面構造の含金属 15-クラウン-5 (31)が生成する(図 23)³⁶⁾。

また同様の手法で, α -アミノ酸から誘導されるヒドロキサム酸を出発物質としてキラルな環状五量体の錯体 32 が得られる³⁷⁻³⁹⁾。中心部の空孔にはランタノイド原子が取り込まれる。

Fig. 23

直径が 5.5 Å の巨大な環状 12 核錯体 33 は高収率 (90%) で合成された(図 24)⁴⁰⁾。平面四配位と正八面体六配位の金属をうまく組み合わせた結果である。

2.4 クリプタンド型錯体 (M₂L₃ 型など)

ジケトン部位を 2 つ有する配位子を水素化カリウムにより脱プロトン化し, 塩化鉄(III)と反応させるとクリプタンド型の二核錯体 34 が収率よく得られる⁴¹⁾。類似の配位子を用いた場合に, カリウムイオンが共存しなくても「空」のクリプタンド 35 が好収率で得られることから, 構成ユニットの配位部位の方向の固定化が選択的な錯体形成に重要であることがわかる(図 25)。ちなみに, 35 と類似の配位子で *p*-フェニレン型のものでは M₄L₆ 型となる⁴²⁾。

2 つのカテコール部位をメチレン鎖(n = 1, 2, 3, 6)で連結したビスカテコール配位子は, [TiO(acac)₂] との反応により擬クリプタンド 36 へと変換できる⁴³⁻⁴⁷⁾。鎖長が 2, 3, 6 の場合, 負電荷を帯びたカテコラト酸素に囲

Fig. 24

Fig. 25

まれた空孔に塩基として用いたアルカリ金属イオン(それぞれ Li⁺, Na⁺, K⁺)が取り込まれる(図 26)。またこれらのカチオンによるテンプレート効果が M₂L₃ 型錯体の選択的な生成に重要な役割を果たしている。同様に, カリウム塩存在下で硝酸ガリウム(III)とビス(8-ヒドロキシキノリン)型配位子を反応させることにより, カリウムイオンを包接したクリプタンド型錯体 37 が得られる⁴⁸⁾。

ビス(ホスフィノ)フェナントロリンと金から構成されるクリプタンド型錯体も報告されている(図 27)。合成時に NaPF₆ または TlPF₆ を共存させ, それらが空孔内に取り込まれた三核錯体 38 として結晶を単離している⁴⁹⁾。

スズ原子を 2 個, 銀原子を 3 個有するクリプタンド型錯体 39 がセシウムイオンを包接する例も報告されている⁵⁰⁾。

2.5 異なる環サイズの錯体間の相互変換と選択的合成

前述のように環状の錯体の生成が速度論的にそれほど

$n = 1$: G = none
 $n = 2$: G = Li^+
 $n = 3$: G = Na^+
 $n = 6$: G = 2K^+

Fig. 26

$M = \text{Na}, \text{Ti}$

Fig. 27

Fig. 28

有利ではない場合、選択的に大環状化合物を得るには工夫が必要である。ロジウム-酸素間の弱い配位結合を利用し、まず合成の容易な14員環二核錯体40を収率よく(>95%)合成した後、一酸化炭素などのより強い配位子を加えてその結合のみを切れば、マクロサイクルの開環を経ずにより大きな26員環化合物41へと変換できる(図28)⁵¹⁾。また、錯体40に1,4-ベンゼンジイソシアニドを加えると環サイズが変化し、それと同時にこれが空孔内に取り込まれ、錯体42となる。より長いジイソシアニドを添加すると、複数の含金属大環状化合物が連結した分子シリンダー43へと変換できる⁵²⁾。

金属の配位数や配位構造が異なれば、全く同じ配位子を用いても異なる集積体を与える場合がある。 β -ジケトンと2つ連結した化合物44aは、 Cu^{II} 塩と反応することにより、平面型の15員環の含金属クラウン-6(45)を与える(図29)。その際、共存するカチオンの種類によって単環の錯体($\text{Ca}^{2+} \subset \text{L}$)、ダブルデッカー型($\text{Na}^+ \subset \text{L}$)₂、サンドイッチ型($\text{K}^+ \subset \text{L}$)₂、($\text{NH}_4^+ \subset \text{L}$)₂の3通りの包接錯体が生成する^{53,54)}。

一方、同様の配位子44bは Fe^{II} と反応させると正四面体型の M_4L_6 錯体46を与える^{55,42)}。この錯体は空孔内にアンモニウムイオンが取り込まれた結晶として単離できる。

テンプレートとなるゲストの種類によって生成する構造を制御できる例も報告されている。トリエタノールアミンと塩化鉄(III)との反応により得られる環状錯体では加えるカチオンの種類によって生成する化合物の環サイズが異なる(図30)⁵⁶⁾。リチウム、ナトリウムの場合は六量体47、セシウムの場合に対応する八量体が主生成物となり、いずれの場合も空孔内にテンプレートとなるイオンを包接している。また、アニオンの種類によって化学量論が変化し、サイズの異なる集積体が生成する例もある⁵⁷⁾。

適切なゲストの添加により、いったん生成した錯体の構造を変換できる例も知られている(図31)。 M_2L_3 型のチタンおよびガリウム錯体48は、水酸化テトラメチルアンモニウムを加えることにより、定量的に正四面体型 M_4L_6 型錯体49へと変換できる⁵⁸⁻⁶⁰⁾。テトラメチルアンモニウムイオンが M_4L_6 型錯体の空孔内に入ることにより、 M_4L_6 型の錯体のみが安定化されるためと考えられる。

おわりに

以上述べたように、配位結合を利用した分子の構造変換や組織化は機能性分子システムを構築するのに非常に

Fig. 29

Fig. 30

Fig. 31

優れた方法である。多様な金属と配位子の組み合わせの中から、望みの配位数と方向性をもつものをいくつも選ぶことができるのがこの方法の最大の利点である。た

だ、いかなる小さな分子でもその構造と性質は表裏一体の関係にあるのだから、ここで示したような構造変換にカップルした機能変換は当然のことだと思われるかもしれない。しかし、特に集積化がもたらす分子情報の伝達と増幅は特定の閾値を越えたときに応答を示す、いわゆるカストロフィックなシステムを構築するのに適している点に注目する必要がある。生命現象はこのカストロフィックな現象と、平衡を保つためのホメオスタシスの絶妙なバランスの上に成り立っており、生体とは無数の分子の単なる総和として振る舞う以上の性質や機能を発現するいわゆる複雑系であるといえる。従って、ここで述べた方法論はオングストロームからナノスケールの化学をつなぐ架け橋となるばかりでなく、さらにメソスケールを越えて生物のスケールにつながる化学へと発展できる新概念や手法を創成できる可能性を秘めている。

(2001年11月7日受理)

文 献

- (a) T. Nabeshima, T. Inaba, N. Furukawa, *Tetrahedron Lett.*, 28, 6211 (1987); (b) *idem*, *Heterocycles*, 29, 431 (1989); (c) T. Nabeshima, T. Inaba, N. Furukawa, S. Ohshima, T. Hosoya, Y. Yano, *Tetrahedron Lett.*, 31, 6543 (1990)
- T. Nabeshima, T. Inaba, N. Furukawa, T. Hosoya, Y. Yano, *Inorg. Chem.*, 32, 1407 (1993)
- F. C. J. M. van Veggel, S. Harkema, M. Bos, W. Verboom, G. K. Woolthuis, D. N. Reinhoudt, *J. Org. Chem.*, 54, 2351 (1989)
- A. Varshney, G. M. Gray, *Inorg. Chem.*, 30, 1748 (1991)
- A. Varshney, M. L. Webster, G. M. Gray, *Inorg. Chem.*, 31, 2580 (1992)
- (a) D. C. Smith, Jr., C. H. Lake, G. M. Gray, *Chem. Commun.*, 1998, 2771; (b) D. C. Smith, Jr., G. M. Gray, *Inorg. Chem.*, 37, 1791 (1998)
- G. M. Gray, A. Varshney, C. H. Duffey, *Organometallics*, 14, 238 (1995)
- G. M. Gray, C. H. Duffey, *Organometallics*, 14, 245 (1995)
- B. Heuer, S. J. A. Pope, G. Reid, *Polyhedron*, 19, 743 (2000)
- H. Sakamoto, J. Ishikawa, H. Nakagami, Y. Ito, K. Ogawa, K. Doi, M. Otomo, *Chem. Lett.*, 1992, 481
- Y. Kobuke, Y. Satoh, *J. Am. Chem. Soc.*, 114, 789 (1992)
- T. Nabeshima, T. Hosoya, Y. Yano, *Synlett*, 1998, 265
- Y. Habata, J. S. Bradshaw, X. X. Zhang, R. M. Izatt, *J. Am. Chem. Soc.*, 119, 7145 (1997)
- T. Nabeshima, A. Hashiguchi, T. Saiki, S. Akine, *Angew. Chem., Int. Ed.*, in press
- A. Tabazadeh, M. L. Santee, M. Y. Danilin, H. C. Pumphrey, P. A. Newman, P. J. Hamill, J. L. Mergenthaler, *Science*, 288, 1407 (2000)
- T. Nabeshima, I. Yosejima, Y. Yano, *Heterocycles*, 38, 1471 (1994)
- T. Nabeshima, T. Inaba, T. Sagae, N. Furukawa, *Tetrahedron Lett.*, 31, 3919 (1990)
- E. Graf, M. W. Hosseini, R. Ruppert, N. Kyritsakas, A. D. Cian, J. Fischer, C. Estournès, F. Taulelle, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 34, 1115 (1995)
- T. Nabeshima, unpublished result
- S. Blanc, P. Yakirevitch, E. Leize, M. Meyer, J. Libman, A. V. Dorsselaer, A.-M. Albercht-Gary, A. Shanzer, *J. Am. Chem. Soc.*, 119, 4934 (1997)
- H.-J. Schneider, D. Ruf, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 29,

- 1159 (1990)
- 22) P. Scrimin, P. Tecilla, U. Tonellato, N. Vignaga, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1991, 449
 - 23) K. L. Cole, M. A. Farran, K. Deshayes, *Tetrahedron Lett.*, 33, 599 (1992)
 - 24) T. Nabeshima, A. Hashiguchi, S. Yazawa, T. Haruyama, Y. Yano, *J. Org. Chem.*, 63, 2788 (1998)
 - 25) F. Wang, A. W. Schwabacher, *J. Org. Chem.*, 64, 8922 (1999)
 - 26) (a) M. Fujita, *Chem. Soc. Rev.*, 27, 417 (1998); (b) S. Leininger, B. Olenyuk, P. J. Stang, *Chem. Rev.*, 100, 853 (2000)
 - 27) A. W. Maverick, S. C. Buckingham, Q. Yao, J. R. Bradbury, G. G. Stanley, *J. Am. Chem. Soc.*, 108, 7430 (1986)
 - 28) A. W. Schwabacher, J. Lee, H. Lei, *J. Am. Chem. Soc.*, 114, 7597 (1992)
 - 29) M. A. Houghton, A. Bilyk, M. M. Harding, P. Turner, T. W. Hambley, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1997, 2725
 - 30) A. Bilyk, M. M. Harding, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1995, 1697
 - 31) A. C. Try, M. M. Harding, D. G. Hamilton, J. K. M. Sanders, *Chem. Commun.*, 1998, 723
 - 32) H. Piotrowski, K. Polborn, G. Hilt, K. Severin, *J. Am. Chem. Soc.*, 123, 2699 (2001)
 - 33) H. Piotrowski, G. Hilt, A. Schulz, P. Mayer, K. Polborn, K. Severin, *Chem. Eur. J.*, 7, 3197 (2001)
 - 34) D. Xu B. Hong, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 39, 1826 (2000)
 - 35) C. S. Campos-Fernández, R. Clérac, K. R. Dunbar, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 38, 3477 (1999)
 - 36) A. J. Stemmler, J. W. Kampf, V. L. Pecoraro, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 35, 2841 (1996)
 - 37) A. J. Stemmler, A. Barwinski, M. J. Baldwin, V. Young, V. L. Pecoraro, *J. Am. Chem. Soc.*, 118, 11962 (1996)
 - 38) A. D. Cutland, J. A. Halfen, J. W. Kampf, V. L. Pecoraro, *J. Am. Chem. Soc.*, 123, 6211 (2001)
 - 39) A. D. Cutland, R. G. Malkani, J. W. Kampf, V. L. Pecoraro, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 39, 2689 (2000)
 - 40) M. M. Ali, F. M. MacDonnell, *J. Am. Chem. Soc.*, 122, 11527 (2000)
 - 41) R. W. Saalfrank, A. Dresel, V. Seitz, S. Trummer, F. Hampel, M. Teichert, D. Stalke, C. Stadler, J. Daub, V. Schünemann, A. X. Trautwein, *Chem. Eur. J.*, 3, 2058 (1997)
 - 42) R. W. Saalfrank, B. Hörner, D. Stalke, J. Salbeck, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 32, 1179 (1993)
 - 43) M. Albrecht, S. Kotila, *Chem. Commun.*, 1996, 2309
 - 44) M. Albrecht, *Chem. Eur. J.*, 3, 1466 (1997)
 - 45) M. Albrecht, S. Kotila, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 35, 1208 (1996)
 - 46) M. Albrecht, S. Kotila, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 34, 2134 (1995)
 - 47) M. Albrecht, H. Röttele, P. Burger, *Chem. Eur. J.*, 2, 1264 (1996)
 - 48) M. Albrecht, O. Blau, *Chem. Commun.*, 1997, 345
 - 49) V. J. Catalano, B. L. Bennett, H. M. Kar, B. C. Noll, *J. Am. Chem. Soc.*, 121, 10235 (1999)
 - 50) X. Sun, D. W. Johnson, K. N. Raymond, E. H. Wong, *Inorg. Chem.*, 40, 4504 (2001)
 - 51) J. R. Farrell, C. A. Mirkin, I. A. Guzei, L. M. Liable-Sands, A. L. Rheingold, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 37, 465 (1998)
 - 52) J. R. Farrell, C. A. Mirkin, L. M. Liable-Sands, A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.*, 120, 11834 (1998)
 - 53) R. W. Saalfrank, N. Löw, S. Kareth, V. Seitz, F. Hampel, D. Stalke, M. Teichert, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 37, 172 (1998)
 - 54) R. W. Saalfrank, N. Löw, F. Hampel, H.-D. Stachel, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 35, 2209 (1996)
 - 55) R. W. Saalfrank, R. Burak, A. Breit, D. Stalke, R. Herbst-Irmer, J. Daub, M. Porsch, E. Bill, M. Mütther, A. X. Trautwein, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 33, 1621 (1994)
 - 56) R. W. Saalfrank, I. Gernt, E. Uller, F. Hampel, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 36, 2482 (1997)
 - 57) (a) B. Hasenknopf, J.-M. Lehn, B. O. Kneisel, G. Baum, D. Fenske, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 35, 1838 (1996); (b) B. Hasenknopf, J.-M. Lehn, N. Boumediene, A. Dupont-Gervais, A. van Dorselaer, B. Kneisel, D. Fenske, *J. Am. Chem. Soc.*, 119, 10956 (1997)
 - 58) M. Scherer, D. L. Caulder, D. W. Johnson, K. N. Raymond, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 38, 1588 (1999)
 - 59) A. J. Terpin, M. Ziegler, D. W. Johnson, K. N. Raymond, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 40, 157 (2001)
 - 60) C. Brückner, R. E. Powers, K. N. Raymond, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 37, 1837 (1998)

PROFILE

鍋島達弥 筑波大学化学系・教授

[経歴] 1979 年東京大学理学部化学科卒, 1984 年京都大学大学院博士後期課程工学研究科合成化学専攻認定退学, 1985-86 年米国 Stanford 大学博士研究員(Prof. S. G. Boxer), 1987 年筑波大学助手, 1991 年群馬大学工学部助教授, 1995 年筑波大学助教授, 1999 年現職。[専門] 超分子化学, 有機化学, 生物有機化学

齊木利幸 筑波大学化学系・准研究員

[経歴] 1992 年東京大学理学部化学科卒, 1997 年東京大学大学院理学系研究科化学専攻博士課程修了, 1997 年科学技術振興事業団戦略的基礎研究推進事業研究員, 2000 年通商産業省工業技術院産業技術融合領域研究所特別技術補助職員, 同年より現職。[専門] 有機化学, 超分子化学。[連絡先] [redacted]

秋根茂久 筑波大学化学系・助手

[経歴] 1995 年東京大学理学部化学科卒, 1997 年東京大学大学院理学系研究科化学専攻修士課程修了, 2000 年東京大学大学院理学系研究科化学専攻博士課程修了, 同年より現職。[専門] 構造有機化学, 超分子化学。[連絡先] [redacted]