

カテナンについて catenane

平林美知子 小川昭二郎

Michiko HIRABAYASHI and Shojiro OGAWA

(お茶の水女子大学大学院 人間文化研究科 ライフサイエンス専攻)

1 はじめに

カテナンとは化学的に結合していない2個以上の環状化合物が互いに鎖状に連結している構造を持つ化合物の総称であり、ラテン語の *catena* (鎖) に由来している。つまり、輪をつないで作った鎖のイメージである。環が2個の場合、[2] カテナンという。

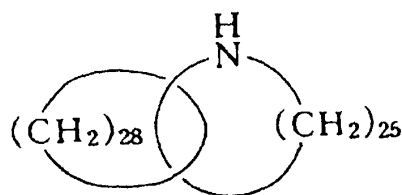


Fig1 Example of [2] catenane

カテナンはその構成成分が共有結合やその他の強い相互作用でつながれているわけではなく、空間的に絡まっているため引き離すことはできない。

この興味深い物理的に絡み合った分子には、以前より多大な関心が寄せられており、幾つかのカテナンが合成されている。¹⁾

2 カテナンの有用な合成法

1960年、Wasserman はカテナンの最初の合成例を報告した。²⁾ その手法は、大環状化合物の環化反応において、たまたま相手の分子に

環が巻き付くことを確率的に期待するものであった。しかし収率は、非常に低く、かなりの大スケールで実験が行われた。

また、同時期に Van Gulick は別な手法でカテナン合成を考えていた。³⁾ Van Gulick のカテナン合成の戦略を図2に示す。

当時は彼の論文は受け付けられず、Wasserman の合成手法のみが受け入れられた。しかし Van Gulick の合成戦略は後に続く研究者の手で実現されていき、その着想のすばらしさが認められるようになった。Van Gulick の合成戦略を簡単に説明すると次のようになる。

まず、(1)のように二つの線を上下に固定して、黒丸の部分をつなげる。その後で、固定した部分を切ると二つの輪が出来上がる。(2)の様に一回ひねりを入れて二つの線状構造を固定し、輪にした後に固定部分を除くと大きな一つの輪になる。この過程で途中で出来る輪はメビウスの輪と同じである。(3)はひねりを二箇所にしたものであるが、ここからは二つの輪がつながったカテナン構造ができる。(4)、(5)にはひねりが3つ、4つ入ったものを示してあるが、それぞれ輪が絡み合わさった構造が得られる。(4)のような分子を分子ノット (結び目という

意味) といい、(5)のような分子を 2 重ロックカテナンという。

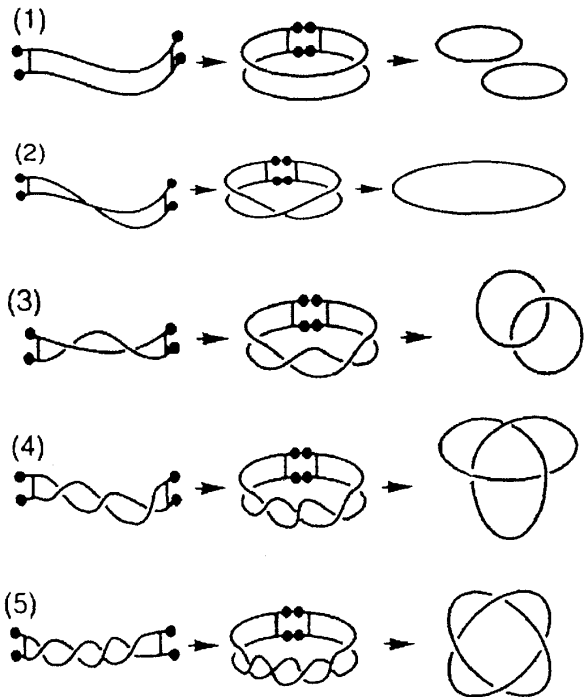


Fig2 Catenane compounding method of van Gullisk

図 2 の様な構造を、化学合成で作成するためにはひねりを入れて二つの線状分子を固定することが必要になる。ここに分子認識的な考え方を使うと条件が満たされる。その概念図を図 3

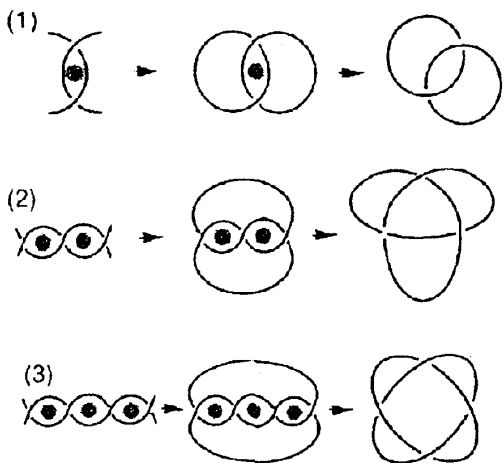


Fig3 Outline of catenane synthesis

に示した。

図 3 の説明は次のようになる。(1)の様に適当なゲスト分子を用いて、それを二つの線状分

子で認識すれば二つのひねりが固定されることになる。

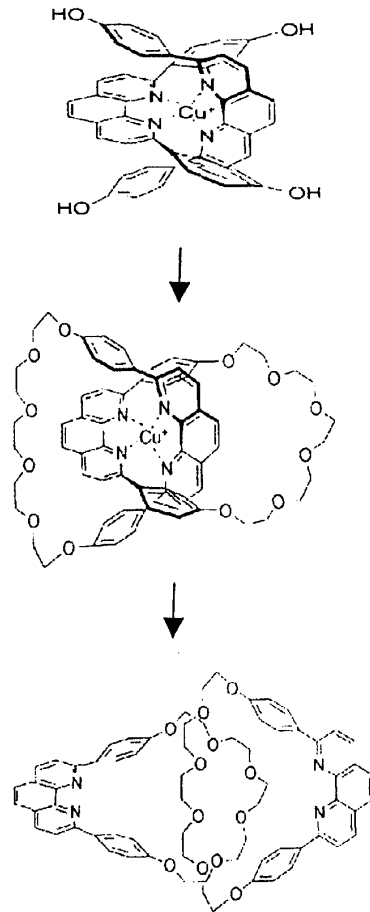


Fig4 Catenane synthesis of Cu⁺coordination

それぞれを繋いで輪にすれば、カテナンになる。ゲスト分子を 2 つの部分で認識すれば分子ノットが、ゲスト分子の三点認識から 2 重ロックカテナンが作成されることになる。このようなひねりと分子の絡み合いを固定化するためには、方向性の定まった相互作用を用いることが必要である。例えば金属イオンの配位、水素結合、 $\pi \cdot \pi$ 相互作用などである。

図 4 には、面体配置を持つ一価の銅イオンを用いたカテナンの合成を示した。⁴⁾

まず、Cu⁺イオンにフェナントロリン型配位子を二分子配位させる。外を向いた水酸基を環化

させ、最後に Cu^+ イオンを除くことによってカテナンが得られる。

これは一つの輪が他の輪をくぐることを期待するだけの偶然に頼った合成ではなく、設計に基づいた合成法である。

同様の手法で、1分子の配位子の数を増やしていくことによって分子ノットや2重ロックカテナンが次々と作成されている。

3 カテナンの回転運動

カテナンの効率的な合成には、分子間相互作用が有用であるが、出来上がったカテナン分子はからみあっているがために、一体となっているのであり、それぞれの輪の間に積極的な相互作用が必要とされているわけではない。

したがって、カテナン分子は本来柔軟性のある分子である。このような特徴を持つカテナン分子は様々な外部刺激に対して柔軟に応答する能力を持っているはずである。

その様な可能性を示すものとして、図5に示す様なカテナン分子が合成された。⁵⁾

このカテナンの片方の輪には、二種類の配位子が存在する。

(2座配位子のフェナントロリンを持つ鎖と、フェナントロリンと三座配位子のテルピリジンを持つ鎖から成っている。)

カテナンの中心には銅イオンが存在し、カテナンの回転を抑えている。この銅イオンが1価のときには4配位であるが、2価に酸化されると5配位状態の方が安定となり、片方の環が回転してもう1つの配位子(テルピリジン部分)が銅イオンに配位する。

再び銅を酸化して銅イオンを1価に戻すと元の状態に戻る。

これは酸化還元を駆動力とするモーターと見なすることができる。

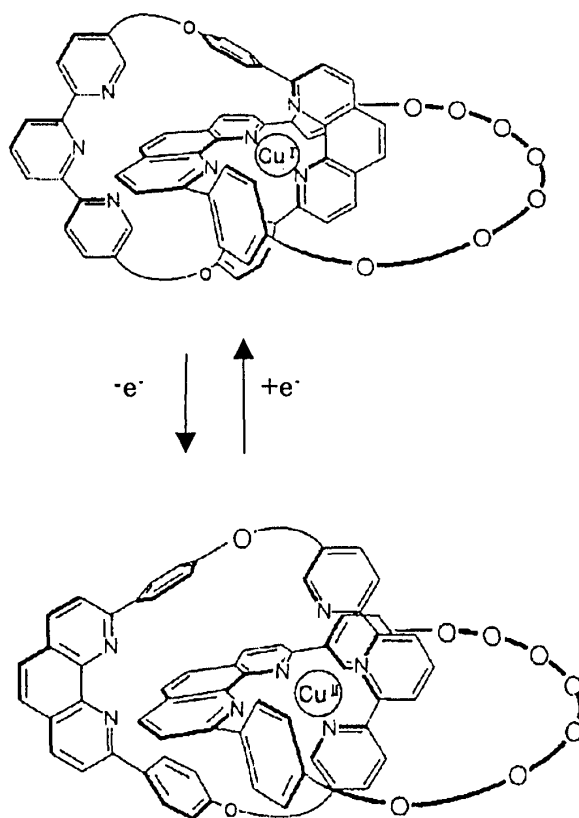


Fig5 Molecule moter of Catenane

4 まとめ

Van Gulickらの合成戦略によって、分子と分子が知恵の輪の様に組み合わさったカテナンが次々と合成されている。特に Cu^+ イオンとフェナントロリン型配位子をテンプレートとしてカテナンを合成することは有名である。

しかし、 Cu^+ イオン以外の金属イオンと、フェナントロリン型配位子をテンプレートとしたカテナンの合成はほとんど行われていな

い。 6)

我々の研究室では、フェナントロリン誘導体と Li⁺イオンとの強い相互作用を見出しており、Li⁺イオンをテンプレートとしたカテナン合成を検討している。

[参考文献]

- 1) 大木道則, 化学大辞典, p452, 東京化学同人 (1989)
- 2) E.Wasserman, J.Am.Chem.Soc., 82, 4433 (1960)
- 3) 有賀克彦, 超分子化学への展開, p45, 岩波書店 (2000)
- 4) C.O.Dietrich·Buecker, J.P.Sauv age, Tetrahedron Lett., 24, 5095 (1983)
- 5) A.Livoreil, J.P.Sauvage, J.Am. Chem .Soc , 116, 9399 (1994)
- 6) C.O.Diedrich·Buecker, J.P.Sauv age, Chem.Comm., 615 (1999)