

10年 2月 23日

機能材料工学専攻	学籍番号	913532
申請者氏名	村山和隆	

指導教官氏名	青木克之 西山久雄 鈴木慈郎
--------	----------------------

論文要旨(博士)

論文題目	Supramolecular Complexation and Molecular Recognition by Cation- π Interaction (カチオン- π 相互作用による超分子複合体の形成と分子認識)
------	--

(要旨 1200字程度)

超分子複合体の形成においては複合体を構成する分子と分子との間に特異的な相互作用が働き、必然的な過程に基づき分子集合体が形成される。即ちこれらの分子の集合はランダムではなく分子認識が作用し高次の複合体が形成される。この分子認識過程には水素結合、静電相互作用、疎水性相互作用などさまざまな相互作用が考えられるが、これらに加えて最近カチオン- π 相互作用が注目を集めている。この相互作用は溶液中における人工レセプターへのカチオンの取り込みに対して指摘されたが、生体中においてもアセチルコリンエステラーゼによるアセチルコリンの認識やカリウムイオンチャネルにおけるイオンの認識などにも関与していることが知られている。本研究ではさまざまな芳香族化合物とカチオンとの間の複合体のX線構造解析を通してカチオン- π 相互作用によるカチオンの認識メカニズムを解明することを目的としている。

X線構造解析に用いた結晶はレゾルシノール環状4量体やカリックスアレーンといった芳香族化合物とアルキルアンモニウム、アルカリ金属イオンのようなカチオン、さらにいくつかの中性分子とから調製された。また溶液中の相互作用を調べるためメタノールを溶媒としたNMR測定を行った。相互作用はレゾルシノール環状4量体の環電流効果によるカチオン分子のプロトンの高磁場シフトにより見積った。さらに分子軌道法により電荷密度の計算とモデル系による相互作用エネルギーの計算を行った。

カリックスアレーンとアルカリ金属イオン(Cs^+ , Rb^+ , K^+)との結晶構造では、これらの中でカチオン- π 相互作用が見られた。特にカリックス[6]アレーンの結晶ではキャビティ内で、アルカリ金属イオンがカリックスアレーンのフェノール性酸素や溶媒分子との間で配位結合と同時にカチオン- π 相互作用をしている。この結果はカチオン- π 相互作用のエネルギーが配位結合エネルギーに匹敵することを示していると考えられる。しかしながらカリックス[8]アレーンのようにより大きなキャビティを持つものについてはカチオン- π 相互作用は見られず、この相互作用においてはカチオンに対する芳香環の環境、つまりカチオンを取り囲むような芳香環の配置も重要であることが示唆される。

レゾルシノール環状4量体と基質分子との結晶は多様な構造を示しているが、基質分子としてアセチルコリンやホスホコリンといった非対称のカチオン、または中性の化合物を用いた場合は1:1複合体を形成し、テトラアルキルアンモニウムのような対称なカチオンを用いた場合は2:1のカプセル状の複合体を形成する。とくにカプセル状複合体は基質分子がカチオンの場合のみ見出しされており、カプセル状複合体の形成にカチオン- π 相互作用が重要であることを示している。またモデル計算もカチオン- π 相互作用が安定であることを示しており、カチオンの重要性を示唆している。さらにNMRの測定では、高磁場シフトのパターンは結晶構造から予想されるものと一致しており、溶液中においてもカチオン- π 相互作用が存在することが示された。

結晶中に見られる複合体はいずれも基質分子と高い立体相補性を持っており、基質分子の立体的特徴を少なからず反映した構造となっている。厳密な分子認識を達成するためにはさまざまな要因が考えられるが、このように基質分子により誘導される能動的な立体相補性の獲得も重要であると思われる。