

機能性ホスト化合物の分子設計と有機化学への応用

(第2報) 機能性カリックスレゾルシン [4] アレーン誘導体の
分子認識能と包接挙動について

柴田 和昭^{*1}・小野祐一郎^{*2}・菊川 清^{*3}

Molecular Design of Functionalized Host Compounds and Their Application for Organic Chemistry Part 2. Molecular Recognition with Functionalized Calixresorcin [4] arene Derivatives

Kazuaki SHIBATA, Yuichiro ONO and Kiyoshi KIKUKAWA

Abstract

Recently, Cation- π interaction has been elucidated to play an important role in many molecular interactions.

In this report, the inclusion phenomena of calixresorcin [4] arenes through cation- π interaction is described. The molecular interaction of various substituted (C-and O-) calixresorcin [4] arenes (host) with quaternary ammonium cations, such as N-methyl pyridinium iodide, N-methyl quinolinium iodine and Octyl trimethyl ammonium bromide (guest), has been studied through NMR measurement. C-alkyl, especially cyclohexyl substituted host, showed considerably large chemical shift change of guest molecule to higher field, whereas C-phenyl substituted host gave small effect. The effect of C-substituents may reflect the flexibility of the host molecule to form inclusion complexes by induced-fit mechanism.

All-cis stereoisomer showed effective interaction, but cis-trans isomer showed small effect. Boat-type conformation of all-cis isomer makes cone-type easily to produce effective interaction, whereas chair-type conformation of cis-trans isomer has difficulty to do such interaction.

Nuclear Overhauser effect was observed for C-ethyl calix [4] resorcinarene with N-methyl pyridinium iodide.

1. 序 論

生体内でおこなわれる、酵素反応、遺伝子の翻訳、膜輸送、抗原-抗体反応、薬物受容体反応など、生命ある世界において、本質的な反応はいずれも正確な分子認識のもとに行われている¹⁾。この分子認識においては、大きな分子が小さな基質分子を包接して形成する分子錯体が重要な役割を果たしており、分子の微細な構造まで認識されている。

一般の有機反応と比べて、生体内反応の特徴は、まさにこの錯体形成による分子認識という現象であり、錯体

形成によって速やかでかつ選択的な反応が実現されている。この概念が有機化学的に実現されるならば、生体内反応の理解につながるばかりでなく、高効率、高選択性を目指している最近の有機合成化学にも、新しい進歩を促すものと期待されている²⁾。生体内の分子認識は疎水性相互作用、水素結合、静電的相互作用、電荷移動相互作用など、種々の力の複雑な組み合わせによって行われている³⁾。

本報では、先に合成したカリックスレゾルシン [4] アレーン誘導体の“カチオン- π 相互作用”による包接挙動について検討した結果を報告する。

* 1 別科 * 2 近畿大学大学院 * 3 : 近畿大学
平成12年9月29日受理

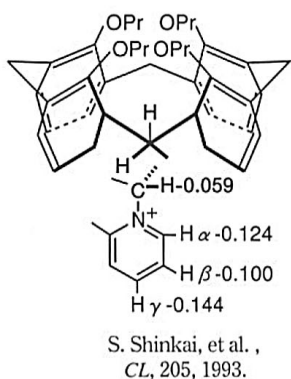


図1. カリックスアレーンとピリジニウムイオンとのカチオン- π 相互作用

“カチオン- π 相互作用”は生体内あるいは人工系ホスト化合物における芳香環の持つ π 電子とカチオン種とが相互作用することが古くから知られており、ホスト-ゲストの化学においてもカチオン- π 相互作用はゲストの認識において重要な一つになっている。

カリックスアレーンがゲストを包接すると、ゲストのNMRスペクトルが高磁場シフトすることが新海らによって報告⁴⁾されている(図1)。

この高磁場シフトはゲストが環状のホストの芳香環の

面上にあるため外部磁場から遮蔽されるためである。ホストとしてカリックスレゾルシン[4]アレーンのオクタメチル体及びオクタベンジル体を、ゲストの四級アンモニウム塩に、N-メチルピリジニウムヨウ素塩、N-メチルキノリニウムヨウ素塩、トリメチルオクチルアンモニウムブロマイドを用いて、ホスト-ゲスト間相互作用について検討した。

2. カチオン- π 相互作用によるカリックスレゾルシン[4]アレーンの包接挙動。

2.1 O-オクタメチルカリックスレゾルシン[4]

アレーンとN-メチルピリジニウムヨウ素塩とのカチオン- π 相互作用⁶⁾⁷⁾。

カリックスレゾルシンアレーンのオクタメチル体にゲスト(ピリジニウム塩)を添加した際の、ゲストの高磁場シフトの大きさからカチオン- π 相互作用を評価した。

90MHz¹HNMRを用いて、CDCl₃:CD₃CN(10:1)混合溶媒中、温度36℃で測定した結果を表Iに示した。

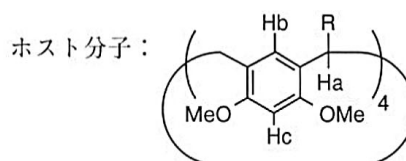
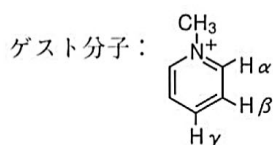
表中の $\Delta\delta$ の値は、ゲスト分子のみ(あるいはホスト分子のみ)で測定したときのケミカルシフト値とホスト分子(ゲスト分子)を等モル添加した時のケミカルシフト値をppm単位で示している。負の値はそのプロトン

表I O-オクタメチルカリックスレゾルシン[4]アレーンとピリジニウムイオンのカチオン- π 相互作用

| ホスト分子の C-置換基 R | ゲスト分子ケミカルシフト変化 | | | | ホスト分子ケミカルシフト変化 | | |
|--|-------------------------------|------------------------------|-------------------------------|----------------------|-------------------------------|------------------------------|-------------------------------|
| | H α ($\Delta\delta$) | H β ($\Delta\delta$) | H γ ($\Delta\delta$) | Me($\Delta\delta$) | H α ($\Delta\delta$) | H β ($\Delta\delta$) | H γ ($\Delta\delta$) |
| C H ₃ C H ₂ (all-cis) | -0.45 | -0.36 | -0.29 | -0.33 | +0.04 | -0.05 | +0.08 |
| C H ₃ C H ₂ (cis-trans) | -0.14 | -0.13 | -0.10 | -0.11 | — | — | — |
| C H ₃ (C H ₂) ₅ | -0.43 | -0.34 | -0.27 | -0.32 | +0.03 | -0.05 | +0.08 |
| C H ₃ (C H ₂) ₁₀ | -0.48 | -0.34 | -0.27 | -0.32 | +0.04 | -0.05 | +0.08 |
| C ₆ H ₅ C H ₂ C H ₂ | -0.45 | -0.37 | -0.33 | -0.31 | — | — | — |
| C ₆ H ₅ C H ₂ | -0.28 | -0.22 | -0.20 | -0.20 | +0.01 | -0.04 | -0.01 |
| C H ₃ (C H ₂) ₇ O C ₆ H ₅ | -0.09 | -0.06 | -0.07 | -0.05 | — | — | — |
| C H ₃ O(C H ₂) ₂ O C ₆ H ₅ | -0.15 | -0.10 | -0.10 | -0.09 | — | — | — |
| Cyclohexyl | -0.88 | -0.83 | -0.63 | -0.74 | +0.01 | -0.05 | +1.01 |
| 1,3-DMB ^{a)} | -0.06 | -0.03 | -0.04 | -0.02 | — | — | — |

[Host]=[Guest]=0.01M, 溶媒:CDCl₃:CD₃CN=10:1, 温度:36℃

$\Delta\delta$: ゲストあるいはホスト分子単独の時のケミカルシフト値(δ)とホストあるいはゲスト分子を添加したときのケミカルシフト値(δ)との差(ppm)(+は低磁場シフト, -は高磁場シフト)プロトンのネーミングは以下に示した。



のケミカルシフトが高磁場シフトしたことを示している。また、ゲストの高磁場シフトと共に、ホストにも若干の変化が現れた。

表 I の結果から、ホスト分子の C-置換基と立体構造が大きな影響を及ぼすことが明らかになった。

1) C-アルキル置換基を持つホスト分子では、比較的大きな高磁場シフトが観測された。特に C-シクロヘキシル誘導体では、かなり大きな高磁場シフトが観測された。

しかし、C-フェニル誘導体では大きな高磁場シフトは見られなかった。

2) ホストの立体異性体の内、all-cis 体ではかなりの高磁場シフトが観測されたが、cis-trans 体では、あまり大きな高磁場シフトは見られなかった。

3) ホスト分子の構成モノマーのモデルとして 1,3-ジメトキシベンゼンをゲストに対し、4 当量用いて測定したところゲストの高磁場シフトはほとんど観測されなかった。これはゲストの包接にはホストが環状構造をしていることが重要な要素であることを示している。

C-置換基による効果については次節にて更に検討する。立体異性体による効果については、2.1.2 で考察する。

2.1.1 包接におけるホストの変化

表 I の結果から、ゲストの添加に伴いホストの NMR スペクトルにも一部変化が見られることが分かる。ゲストの高磁場シフトが大きかったものほど、ホストにも大きな変化が見られ、ホストの Ha, Hc が低磁場に Hb が高磁場にシフトしていた。これらは包接の際のホストのコンフォメーション変化を示唆しているものと思われる。Högberg らはカリックスレゾルシンアレーンのコンフォメーションは通常、いわゆる“cone”型ではなく“boat”型のコンフォメーションをしていることを報告している⁵⁾。

ゲストの包接の際、“boat”型のコンフォメーションが包接に有利な“cone”型のコンフォメーションに変形することで包接が行われて、それがホストのケミカルシフトの変化という形で現れているものと考えられる。即ちホストはコンフォメーションを変化させることにより効果的なゲストの包接をなし得る、いわゆる“induced-fit 的”⁶⁾な包接を行っているものと考えられる (図 2)。

コンフォメーションが変化するという事は、ある程度フレキシブルなホストの方がより効果的な包接が可能であると思われる。即ち、ホストの剛直性が直接ゲストの包接能に影響しているものと考えられる。

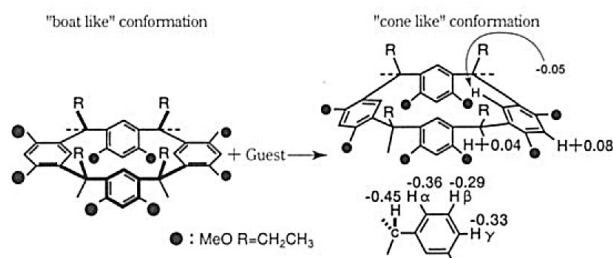


図 2 all-cis 異性体における induced-fit (誘導適合) 機構による包接相互作用

このようなホストの剛直性を制御しているのは α 位の炭素の構造によってなされているのであろう。 α 位の炭素の構造が芳香環であるとホストのコンフォメーションの変化の障害となり包接能が低下しているものと思われる。またシクロヘキシル基では、“cone”型のコンフォメーションを安定化していると思われる。

このホストの剛直性については、2.1.3 “リジット (剛直) なホストとフレキシブルなホスト” において述べる。

2.1.2 カリックスレゾルシン [4] アレーンの立体異性体とカチオン π 相互作用

C-エチルカリックスレゾルシンアレーンの 2 種類の立体異性体のオクタメチル体について検討した。cis-trans 体を用いた場合ゲストのケミカルシフトの変化は、all-cis 体を用いた場合に比べてかなり小さいものであった。また cis-trans 体ではホスト側の変化もほとんど見られなかった (表 I)。

ホストのケミカルシフトの変化はホストのコンフォメーションの変化を意味しており、ゲストの包接の際、ホストは“boat”型のコンフォメーションが包接に有利な“cone”型のコンフォメーションに変形することで効果的な包接が行われているものと考えられる (図 2)。

一方、cis-trans 体では包接によるケミカルシフトの変化が小さく、“cone”型への変形が困難なことを示している。このことが効果的な包接を困難にしている原因と推測される (図 3)。

実際、Högberg 等は cis-trans 体のコンフォメーションが常温 (30℃) で固定していることを報告している⁵⁾。

2.1.3 リジットなホストとフレキシブルなホスト

カリックスレゾルシン [4] アレーンの C-置換基が、アルキル基ではゲストの効果的な包接が観測され、アリール基で観測されなかったのは、これらの置換基が大環状構造のフレキシビリティが関係しているものと考えられる。

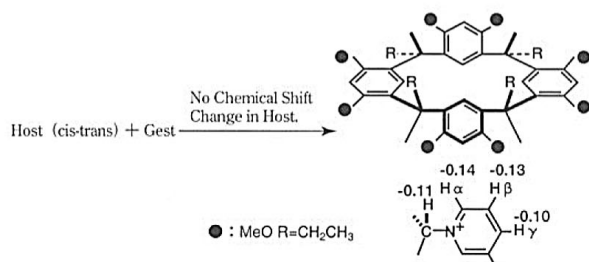


図3 cis-trans 異性体における包接相互作用
(効果的な相互作用が不可能)

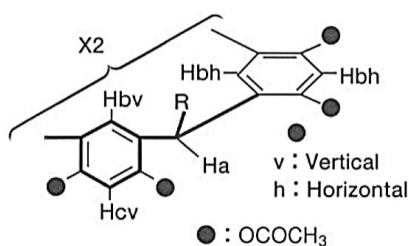


図4 ボート型コンフォメーションにおける
芳香族プロトン

Högberg の報告⁵⁾と同様に、アセチル化したC-フェニル誘導体 (all-cis 体) の¹HNMR は、芳香族由来のプロトンが常温 (36℃) で二種類観測される。

つまりC-フェニル誘導体の“boat”型のコンフォメーションは、¹HNMR スペクトルを用いて常温 (36℃) で大環状構造に対して垂直の芳香環と水平の芳香環に区別することができる (図4)。

ところがC-アルキル誘導体の芳香族プロトンは一種類しか観測されない。つまりコンフォメーションが固定されておらず、垂直の芳香環と水平の芳香環はお互い交換しており区別することができない。

尚、低温 (-50度) でNMR を測定するとC-メチル

カリックスレゾルシン [4] アレーンでもコンフォメーションが固定されて¹HNMR 上で確認できるようになる⁵⁾。

以上のことから、オクタメチル体でもC-フェニル誘導体はC-アルキル誘導体よりコンフォメーションが固定されている事が想像できる。

表IIにいくつかのカリックスレゾルシン [4] アレーンの芳香族プロトンのケミカルシフトを示した。

C-メトキシフェニルカリックスレゾルシン [4] アレーンのオクタセチル体の芳香族プロトンは表IIに示すように完全に解裂しそれぞれ二種類の吸収を示している。

C-オクチルオキシフェニルカリックスレゾルシン [4] アレーンのオクタメチル体では解裂していないがブロードになっている。

これはオクタセチルC-メトキシフェニルカリックスレゾルシン [4] アレーンではコンフォメーションが完全に固定され、またオクタメチルC-オクトキシフェニルカリックスレゾルシン [4] アレーンでは、お互いの芳香環の交換が阻害されたためであると考えられる。

しかしC-アルキル誘導体ではオクタセチル体、オクタメチル体ともに鋭い単一ピーク (シャープなシングレット) で現れており、芳香環の交換が容易であることがうかがえる。また、シクロヘキシル基の立体障害はお互いの芳香環の交換を阻止できるほど大きくない事が分かる。

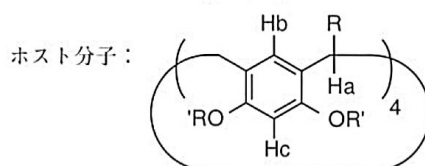
これらのことからC-フェニル誘導体のカリックスレゾルシン [4] アレーンはC-アルキル誘導体のそれに比べてリジッドであると思われる。

C-フェニル誘導体をホストに用いた場合、その剛直性故に、コンフォメーションの変化が不十分であるため、

表II カリックスレゾルシン [4] アレーンの芳香環プロトンの NMR スペクトル

| C-置換基 R | O-置換基 R' | Hb δ (ppm) | Hc δ (ppm) |
|--|---------------------|-------------|-------------|
| CH ₃ OC ₆ H ₅ | CH ₃ CO- | 5.92&6.24 | 6.89&7.13 |
| CH ₃ (CH ₂) ₇ OC ₆ H ₅ | CH ₃ - | 6.02(broad) | 6.30(broad) |
| CH ₃ CH ₂ | CH ₃ CO- | 6.91 | 7.26 |
| CH ₃ CH ₂ | CH ₃ - | 6.34 | 6.70 |
| Cyclohexyl | CH ₃ - | 6.36 | 7.00 |

[Host]=0.01M, 溶媒: CDCl₃: CD₃CN=10:1, 温度: 36℃



効果的なゲストの包接が阻害されているものと思われる。

カチオン- π 相互作用の大きなC-シクロヘキシルカリックスレゾルシン [4] アレーンの場合, “boat”型のコンフォメーションがシクロヘキシル基によって不安定化しているものと考えられる。

2.1.4 カチオン- π 相互作用におけるNOE (核オーバーハウザー効果) 測定

オクタメチルC-エチルカリックスレゾルシン [4] アレーンとN-メチルピリジニウム塩のカチオン- π 相互作用においてホストの芳香族プロトンからのNOE測定を行った。

NOEは目的のプロトンの吸収波長のラジオ波を照射し, 飽和状態になったプロトンが緩和する際, 近くのプロトンにエネルギーを与えるため, 近くのプロトンのピーク強度がノーマル測定時に比べて増加する現象のことで, 目的のプロトンと他のプロトンの原子間距離を見積もることができる。NOE測定を利用して包接化合物の同定を検討した (図5)。

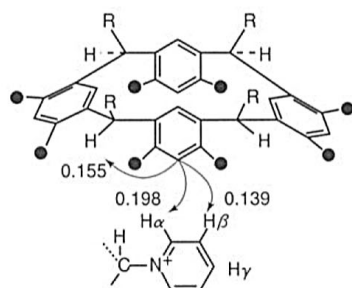


図5 芳香族プロトン (Hc) を照射したときのNOEピーク強度

ホストのメトキシ基の間の芳香族プロトンを照射してNOEを測定した。図中の各プロトンの近くの数字はノーマル測定時に対するピークの増分の割合を示している。ノーマル測定時に比べてゲストの α , β 位のプロトンに積分強度の増加が見られたが, Me及び γ プロトンは変化がなかった。

このことからゲストは図5のような“side on”型の包接化合物を形成しているものと思われる。

2.2 その他の四級アンモニウム塩とカチオン- π 相互作用⁸⁾⁹⁾

ゲストとして, N-メチルピリジニウム塩以外に, トリメチルオクチルアンモニウムブロミドや, N-メチルキノリニウム塩を用いていくつかのホストとのカチオン- π 相互作用の検討を行った。

2.2.1 O-オクタメチル体とトリメチルオクチルアンモニウムブロミドとのカチオン- π 相互作用

ゲストにトリメチルオクチルアンモニウムブロミドを用いて, オクタメチル体とのカチオン- π 相互作用を検討した。結果を表Ⅲに示した。

どのホストでも, ゲストの高磁場シフトはほとんど見られず, このゲストとカリックスレゾルシン [4] アレーンはカチオン- π 相互作用をほとんどしないものと思われる。

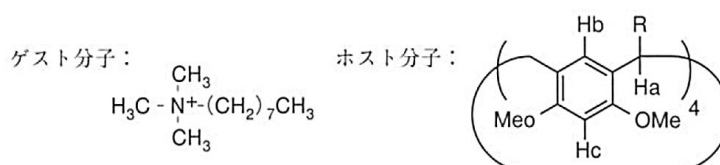
Schneiderらは, 未置換のカリックスレゾルシン [4] アレーンの水酸基が, トリメチル基を持つ四級アンモニウム塩を, 静電的な相互作用によって結合し, その際ゲストの四級アンモニウム塩が大きく高磁場シフトすることを報告⁷⁾している (図6)。

つまりトリメチル基を持つ四級アンモニウム塩もカ

表Ⅲ カリックスレゾルシン [4] アレーンとトリメチルオクチルアンモニウムブロミドとのカチオン- π 相互作用

| ホスト分子の C-置換基 R | ゲスト分子($\Delta\delta$) | ホスト分子($\Delta\delta$) | | |
|--|-------------------------|-------------------------|-----------------------|-----------------------|
| | Me ($\Delta\delta$) | Ma ($\Delta\delta$) | Mb ($\Delta\delta$) | Mc ($\Delta\delta$) |
| CH ₃ CH ₂ (all-cis) | -0.01 | 0 | 0 | 0 |
| C ₆ H ₅ CH ₂ CH ₂ | -0.02 | 0 | 0 | 0 |
| CH ₃ (CH ₂) ₇ OC ₆ H ₅ | -0.01 | 0 | 0 | 0 |

[Host]=[Guest]=0.01M, 溶媒: CDC13: CD₃CN=10:1, 温度: 36℃, $\Delta\delta$: 表I 参照



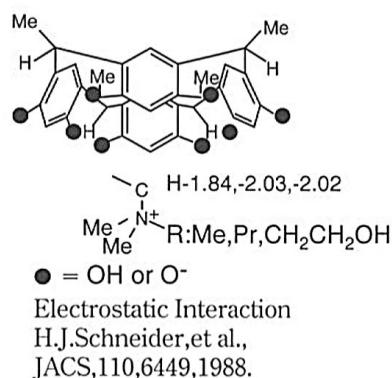


図6 カチオンとアニオンの静電的相互作用

リックスレゾルシン [4] アレーン誘導体と相互作用する余地は残されているはずである。

今回、このタイプのホストとゲストが相互作用しなかったのは、フェノール性水酸基を完全にメチル化した中性のオクタメチル体では、有効なホスト-ゲスト間相互作用は、カチオン- π 相互作用やCH- π 相互作用などに存在し、それらがどちらかといえばあまり強力な相互作用ではないため、N-メチルピリジニウム塩に比べて嵩高いトリメチルオクチルアンモニウム塩を、ホストは包接しきれなかったのではないかと考えられる。

2.2.2 オクタメチル体とN-メチルキノリニウムヨウ素塩とのカチオン- π 相互作用

ゲストにN-メチルキノリニウム塩を用いて、オクタメチル体とのカチオン- π 相互作用を検討した。

結果を表IVに示した。

ゲストにキノリニウム塩を用いた場合、ピリジニウム塩に比べると少ないものの、ゲストの高磁場シフトが観

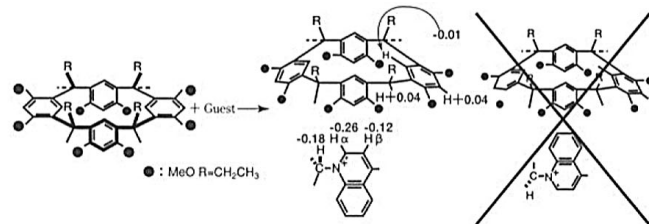


図7 N-メチルピリジニウムヨウ素塩と包接錯体

測された。ピリジニウム塩と相互作用しなかったC-フェニル誘導体はキノリニウム塩でも相互作用しなかった。

興味深いのはキノリン環の高磁場シフトの値がピリジニウム塩のその丁度半分であることである (2.1 “オクタメチル体とN-メチルピリジニウムヨウ素塩とのカチオン- π 相互作用” 参照)。ホストとゲストがカチオン- π 相互作用による“side on”型の包接化合物を形成するとしたら (図7), キノリニウム塩の包接の場合、窒素原子の反対側をホストが包接するとは考えにくい。即ち対照なピリジニウム塩ではホストに接近する際、両方の側から進入することができるが、キノリニウム塩では一方向からでないと進入できない。従って、ゲストがホストに接近したとき、ホストがゲストを包接できる可能性は、キノリニウム塩ではピリジニウム塩の半分程度でないと考えられる。

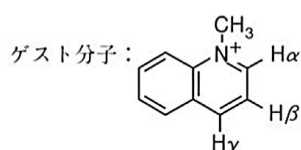
そのためキノリニウム塩のカチオン- π 相互作用はピリジニウム塩の約半分という結果になったものと推測される。

2.3 O-オクタベンジル体とN-メチルピリジニウムヨウ素塩とのカチオン- π 相互作用¹⁰⁾

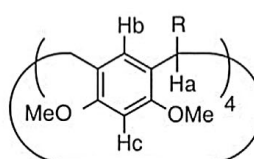
表IV カリックスレゾルシン [4] アレーンとキノリニウムイオンのカチオン- π 相互作用

| ホスト分子の C-置換基 R | ゲスト分子ケミカルシフト変化 | | | ホスト分子ケミカルシフト変化 | | |
|--|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| | Ha ($\Delta\delta$) | Hb ($\Delta\delta$) | Me ($\Delta\delta$) | Ha ($\Delta\delta$) | Hb ($\Delta\delta$) | Hc ($\Delta\delta$) |
| CH ₃ CH ₂ (all-cis) | -0.18 | -0.26 | -0.12 | -0.01 | -0.04 | -0.04 |
| C ₆ H ₅ CH ₂ CH ₂ | -0.02 | -0.18 | -0.21 | 0 | -0.04 | -0.04 |
| CH ₃ (CH ₂) ₇ OC ₆ H ₅ | -0.02 | -0.01 | -0.03 | 0 | 0 | 0 |

[Host]=[Guest]=0.01M, 溶媒: CDCl₃: CD₃CN=10:1, 温度: 36℃, Dd: 表I 参照

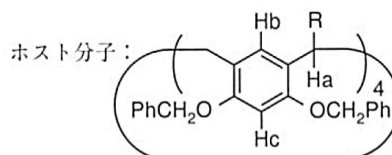
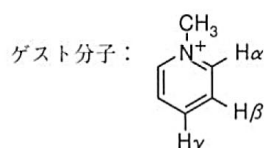


ホスト分子:



表V O-オクタベンジルカリックスレゾルシン [4] アレーンと
N-メチルピリジニウムイオンのカチオン- π 相互作用

| ホスト分子の C-置換基 R | ゲスト分子ケミカルシフト変化 | | | | ホスト分子ケミカルシフト変化 | | |
|------------------------|------------------------------|-----------------------------|------------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| | $H\alpha$ ($\Delta\delta$) | $H\beta$ ($\Delta\delta$) | $M\gamma$ ($\Delta\delta$) | Me ($\Delta\delta$) | Ha ($\Delta\delta$) | Hb ($\Delta\delta$) | Hc ($\Delta\delta$) |
| CH_3CH_2 (all-cis) | -0.28 | -0.27 | -0.23 | -0.27 | +0.02 | -0.03 | +0.07 |
| $CH_3(CH_2)_5$ | -0.06 | -0.10 | -0.12 | -0.08 | — | — | — |
| $C_6H_5CH_2CH_2$ | -0.17 | -0.13 | -0.15 | -0.12 | — | — | — |
| $C_6H_5CH_2$ | -0.18 | -0.13 | -0.16 | — | — | — | — |
| C_6H_5 | -0.23 | -0.19 | -0.20 | -0.09 | — | — | — |
| $CH_3OC_6H_5$ | -0.16 | -0.13 | -0.13 | -0.10 | — | — | — |
| $CH_3(CH_2)_7OC_6H_5$ | -0.14 | -0.10 | -0.11 | — | — | — | — |
| $CH_3O(CH_2)_2OC_6H_5$ | -0.17 | -0.13 | -0.14 | -0.11 | — | — | — |

[Host] = [Guest] = 0.01M, 溶媒: CDC13: CD3CN = 10:1, 温度: 36°C, $\Delta\delta$: 表I 参照

メチル基の代わりにベンジル基を導入したホストを用いて、N-メチルピリジニウムヨウ素塩とのカチオン- π 相互作用について検討した。その結果を表Vに示した。

オクタベンジル体ではゲストの高磁場シフトは、オクタメチル体のそれに比べて、かなり小さいものであった。またホストの変化もほとんどなかった。このことからオクタベンジル体はカチオン- π 相互作用が少ないものと思われる。

オクタベンジル体は多数の芳香環を持つためカチオン- π 相互作用に有利であると考えられたが、実際はそうではなかった。

しかしながら森川らはベンジル基に似た官能基を持つカリックスレゾルシンアレーンが四級アンモニウム塩の

ゲストを極めて良く包接することを報告している (図8)。

だが、この場合カチオン- π 相互作用というよりは静電的相互作用によって結合している。トリメチルオクチルアミンの時と同様、カチオン- π 相互作用が比較的弱い相互作用であるためホストはゲストを包接しきれなかったものと思われる。トリメチルオクチルアミンの場合、トリメチル基の立体障害のため包接が阻害されたが、オクタベンジル体の場合にも、ベンジル基の立体障害のためゲストの包接が阻害されたものと考えられる。

3. まとめ

四級アンモニウム塩とのカチオン- π 相互作用を通して、カリックスレゾルシン [4] アレーン誘導体の包接挙動について検討した。

(1)C-置換基の影響は、ホスト分子のフレキシビリティに由来しており、C-アルキル置換体では、環のフレキシビリティが高いために、包接に有利な構造を取ると考えられるが、C-フェニル置換体では、環がリジッドで包接に不利である。

(2)ゲストを包接する際にはコンフォメーションの変化が必要であること、すなわち、induced-fit 機構による包接と考えて良い。

(3)立体構造の影響はかなり大きく、ボート型コンフォメーションを取っている all-cis 体は、包接に有利なコー

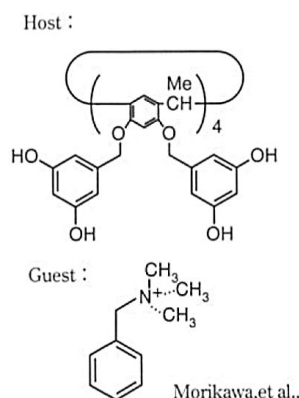


図8 カチオン-アニオンの静電的相互作用による包接

ン型に変化しやすいため、相互作用が大きい、イス型を取っている cis-trans 体は、コーン型になることができないために、有効な相互作用が観測されなかった。

(4)O-置換基の効果は、メチル基とベンジル基で検討したが、メチル置換体が効果的な包接を行っている。これは、主として立体的な要因が効いていると考えている。尚、本文中では触れなかったが、O-アセチル体では、メチル基より包接能が劣り、電子的な効果も大きいものと考えられる。

参考文献

- 1) 太垣和一郎, “酵素反応のしくみ”, 東京化学同人, 1970.
- 2) 化学, (特集) 分子の認識と機能の発現, 36, 862 (1981).
- 3) 「ホスト-ゲストケミストリー」特集号, 有機合成協会誌, 47, 6, (1989).
- 4) S. Shinkai, K. Araki, H. Shimizu, *Chem. Lett.*, 205 (1993). *ibid.*, *Chem. Lett.*, 1383 (1994). S. Shinkai, F. Inokuti, Y. Miyasita, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 34, 1364 (1995).
- 5) A.G.S. Högberg, et al *J. Org. Chem.* 45, 4498, 1980.
A.G.S. Högberg, et al *J. Am. Chem. Soc.*, 102, 6046, 1980.
- 7) 菊川, 柴田, 小野, 他「日本化学会」第70春季年会前刷集 4 G 5.29 (1996).
- 8) 菊川, 柴田, 矢野, 他「日本化学会」第70春季年会前刷集 2 H 1.13 (1996).
- 9) 菊川, 柴田, 大海, 他「日本化学会」第71春季年会前刷集 4 H 3.15 (1997).
- 10) 菊川, 柴田, 第21回 International Symposium on MACROCYCLIC CHEMISTRY IN ITALY. PA 9. & PA 10 (1996).
- 11) 菊川, 柴田, 他, 第7回 International Symposium on FINE CHEMISTRY AND FUNCTIONAL POLYMERS IN Baiding CHINA. P 44, P 46, P 61. (1997).
- 12) Y. Murakami, A. Nakano, R. Miyata, Y. Matsuda, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I*, 1669 (1979). Y. Murakami, J. Kikuchi, O. Hayashida, *J. Incl. Phenom.*, 7, 91 (1989).
- 13) H. J. Schneider, et. al., *J. Am. Chem. Soc.*, 110, 6449 (1988).
D. A. Dougherty, et. al., *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 29, 915 (1990).

謝 辞

本研究を通して、近畿大学大学院、菊川清教授をはじめ近畿大学教職員の皆様のご指導・ご鞭撻に感謝の意を表します。

最後になりましたが、本研究について、久留米工業大学特別研究費助成(平成10年度奨励研究)の交付によって支援いただきました事に、久留米工業大学学長をはじめ関係教職員の皆様に心より感謝の意を表します。