

金属イオン添加により C_{60} の包接をアロステリック 制御可能な超分子ナノカプセルの構築

九州大学大学院工学研究院

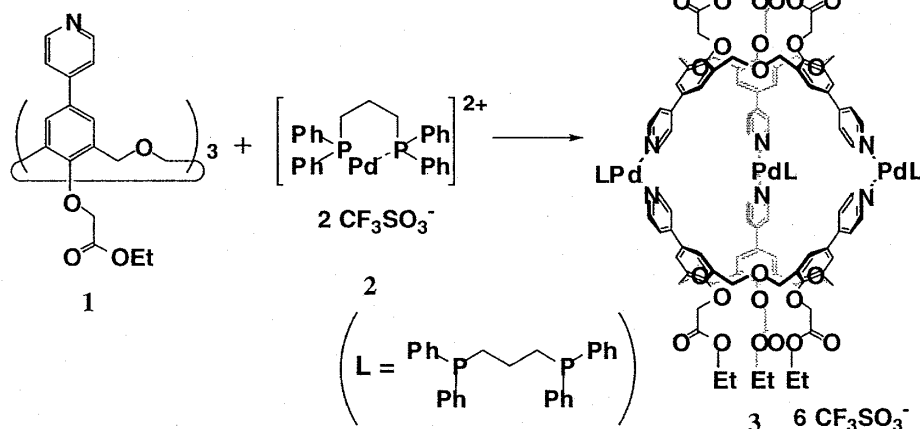
池田 篤志

1. はじめに

C_{60} を代表とするフラーレン類は、球殻状の炭素同素体で、中でもサッカーボール状の形、および特異な電子構造に基づく、磁性、半導体、超伝導、光電、導電材料、そして最近では DNA 切断試薬などの医療材料として様々な応用が期待されている。しかし、光による二量化などの副反応、有機溶媒に対する溶解性の低さなど、材料として取り扱う上で様々な問題を抱えている。そこで、本申請者は、大環状化合物であるカリックスアレーンを基体とするカプセル分子を構築し、その空孔内にフラーレンを取り込むことにより、(i)フラーレンの副反応の抑制、(ii)有機溶媒に対する溶解性の向上、(iii)カプセル型分子に取り込まれたフラーレンの新規機能発現を目指し研究を行った。我々は既に、初めて C_{60} を高選択的に取り込むことが可能な超分子カプセル分子を報告している（スキーム1）。¹ このカプセル分子は、基体となるカリックスアレーンとパラジウム錯体を2：3の比で混合するとほぼ定量的にカプセル分子が得られる点で優れている。しかし、 C_{60} との会合定数が低いという問題点を

スキーム1

有していた。そこで、本研究では金属イオンを外部刺激としてカプセル分子の空孔サイズを変化させることにより、 C_{60} との会合定数の上昇を目指した。また、金属イオンを変えることにより C_{60} の“包接—解離”を制御することに成功した。



2. 研究成果

パラ位側にピリジン部位を有するホモオキサリックス[3]アレーン誘導体 (1) はパラジウム錯体 (2) と2：3の比で混合すると、有機溶媒中ではほぼ定量的にカプセル分子を

形成する（スキーム1）。このカプセル分子は、内部に空孔を有し、 C_{60} を取り込むことが明らかとなった。その会合定数 (K_{ass}) は $\text{Cl}_2\text{CDCDCCl}_2$ 中、 $60 \text{ (M}^{-1}\text{)}$ であった。会合定数が低い理由として、カリックスアレーン骨格の柔軟性が挙げられる。そこで、環の柔軟性を押さえ、しかも C_{60} を取り込むのに適した構造に予備組織化 (preorganization) するため、 Li^+ イオンを添加した。 Li^+ イオンはホモオキサリックス[3]アレーンの3つのエステル部位により取り込まれることがすでに知られている。実際に、 Li^+ イオンを添加すると、会合定数は $2100 \text{ (M}^{-1}\text{)}$ となり、添加前に比べ約30倍以上の上昇が見られた。さらに、この系にホモオキサリックス[3]アレーンとの親和力がより高い Na^+ イオンを添加すると、容易に Na^+ イオンが Li^+ イオンと置き換わる。 Na^+ イオンと錯化したカプセル分子は C_{60} と全く錯化しないことが明らかとなった。この原因は以下のように説明できる。金属イオン半径が Li^+ イオンより Na^+ イオンの方が大きいため、カプセル分子の空孔が Li^+ イオン添加時には広がり、逆に Na^+ イオン添加時には狭まる（図1）。² その結果、 Li^+ イオンを添加したときは C_{60} に対する会合定数が大きく上昇し（正のアロステリック効果）、逆に Na^+ イオンを添加したときは会合定数が低下する（負のアロステリック効果）ことになる（図2）。つまり、金属イオンを外部刺激とすることにより、 C_{60} の“包接－解離”を制御可能なカプセル分子の構築が可能となった。³

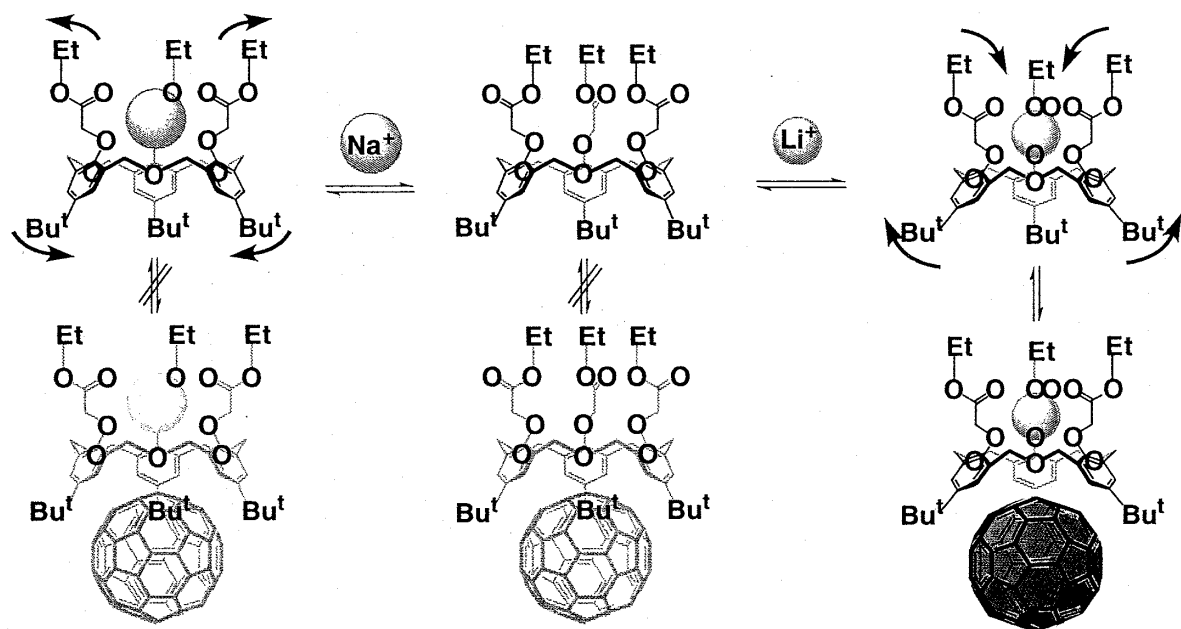


図1. 金属イオン添加によるホモオキサリックス[3]アレーンの構造変化

3. まとめ

包接された C_{60} はバルク溶媒との接触が無いのに対して、解離した C_{60} はバルク溶媒中の基質や DNA など様々な分子との接触が可能となる。従って、金属イオンにより C_{60} の機能制御が可能となり、例えば C_{60} の精製、 C_{60} の反応制御、ドラッグ・デリバリー・システムなど、様々な分野への応用が期待される。

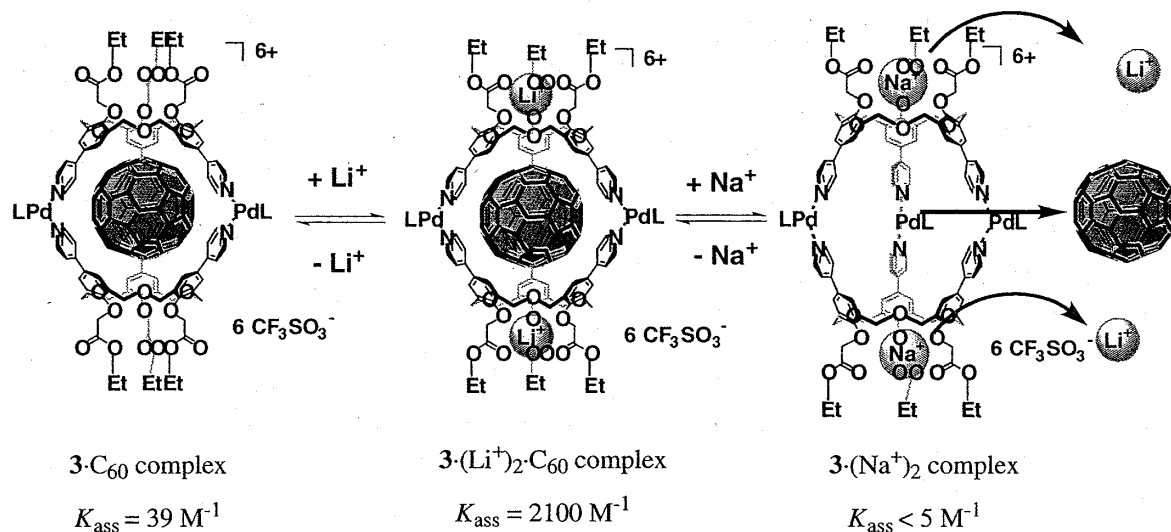


図2. 金属イオン添加による C_{60} の“包接－解離”の制御

謝辞

本研究は、財団法人新世代研究所の研究助成を受け遂行されました。ここに深く感謝いたします。

参考文献

- (1) A. Ikeda, M. Yoshimura, H. Udzu, C. Fukuhara, S. Shinkai, *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 4296 (1999).
- (2) A. Ikeda, Y. Suzuki, M. Yoshimura, S. Shinkai, *Tetrahedron*, **54**, 2497 (1998).
- (3) A. Ikeda, H. Udzu, M. Yoshimura, S. Shinkai, *Tetrahedron*, **56**, 1825 (2000).

発表論文

A. Ikeda, H. Udzu, Z. Zhong, S. Shinkai, S. Sakamoto, K. Yamaguchi, *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 3872 (2001).

口頭発表

- (1) 池田篤志、宇津宏美、新海征治、第15回基礎有機化学連合討論会、2A02、平成12年9月
- (2) 宇津宏美、池田篤志、新海征治、坂本茂、山口健太郎、日本化学会第79春季年会、1B125、平成13年3月