

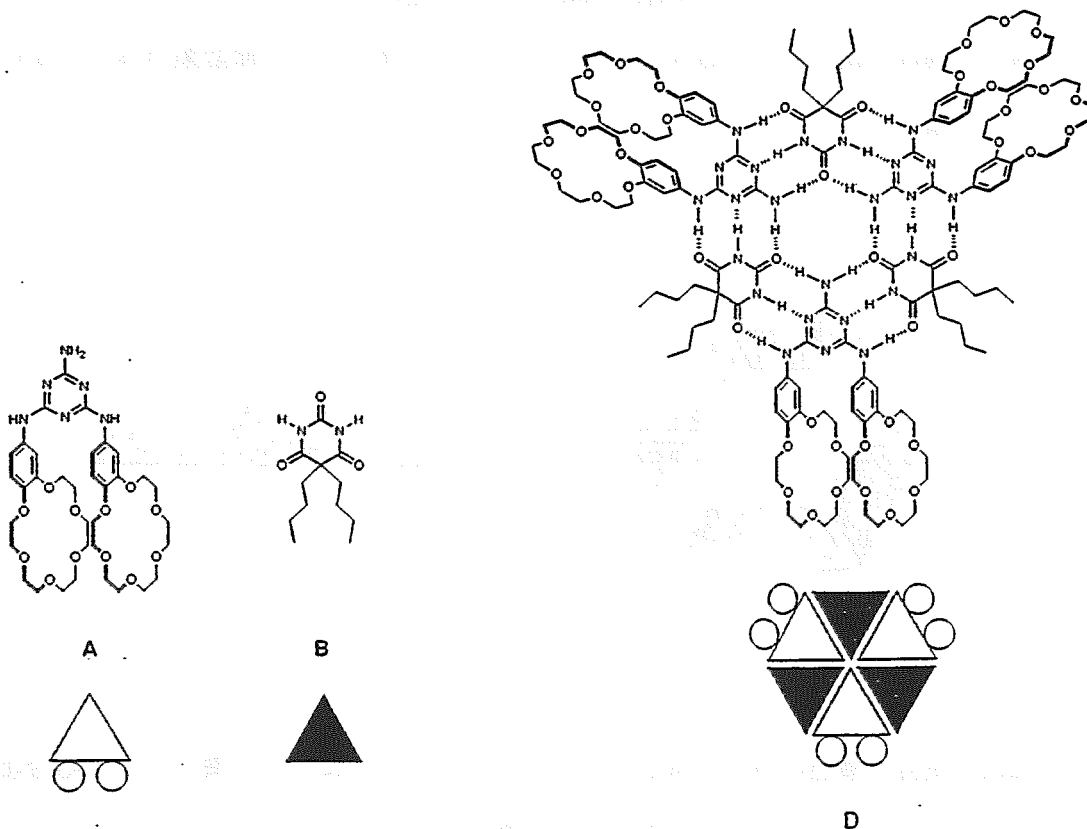
11.3 レーングループ

水素結合認識に基づく自己組織化構造のデザインと形成

以下の4テーマについて研究を行った。これらは分子のもつ情報と認識プロセスに基づく超分子構築エンジニアリングに関する研究である。

1. エレクトロスプレイ質量分析法による溶液中での超分子構造の検出と同定

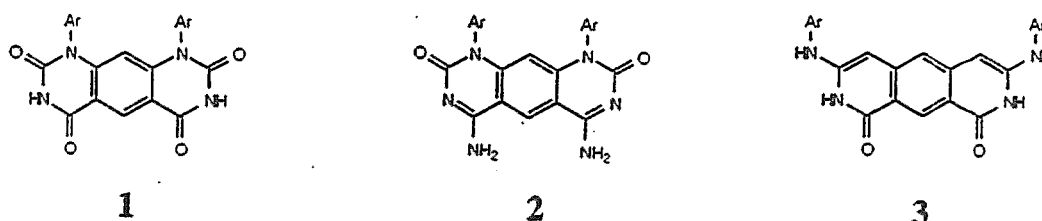
溶液中における複雑な超分子構造を解析するための物理的手法を開発することは、自己組織化のプロセスを研究する上で極めて重要である。トリアミノトリアジン化合物Aのクラウンエーテル環部位に金属イオンを配位させることにより、Aがその相補的要素であるバルビツール酸誘導体Bと水素結合することによって形成する集合体の構造を、エレクトロスプレイ質量分析法 (ES-MS) によって検出することが可能であると考えられる。事実、本方法により、上記化合物AとBを含む溶液をアルカリ塩で処理すると、超分子大環状化合物Dの形成が確認できた。本方法は、一般の方法では検出できない中性の分子集合体を検出するための、新しく且つ有効な方法であり、イオン化エレクトロスプレイ質量分析法 (IL-ESMS) と称することができよう (論文1)。



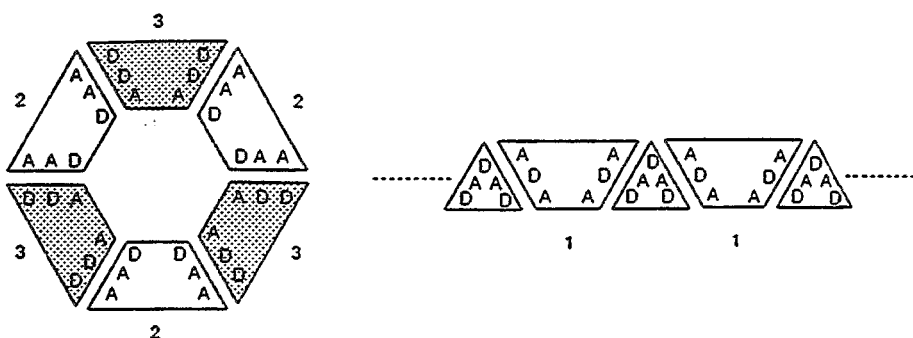
クラウンエーテルやクリプタンドのようなイオン化合物をデザインすることによって、この IL-ESMS法を種々の水素結合に基づく超分子集合体の構造や、より一般的に分子間相互作用を通じて形成される分子集合体の研究にひろめることができよう。

2. "コード化"された自己組織化集合体、Janus 型分子の合成と他の関連システム

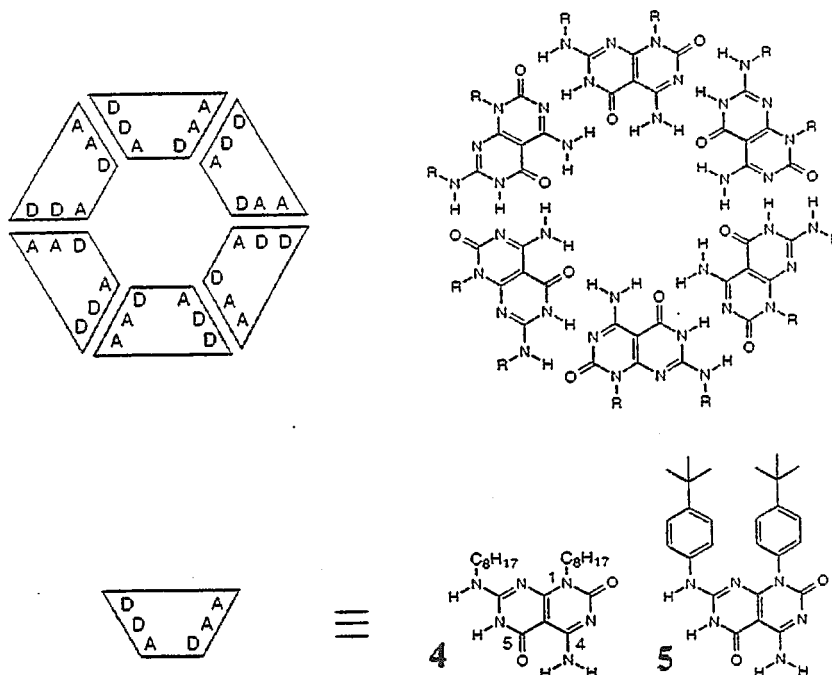
二つの水素結合能サブユニットをもつ平面構造の一連の複素環化合物、特に分子の両端に二つの同じ形式の水素結合部位をもつ化合物 (Janus 型分子) の合成。



Janus 型複素環化合物 1 - 3 の構造は、それらの結合・自己組織化を研究するため、二つの"コード化"された水素結合面が分子の外側に向けられている。化合物 2 と 3 の集合体は、環状の超分子を形成するであろうし、化合物 1 からは線型集合体が形成するはずである (論文 2)。

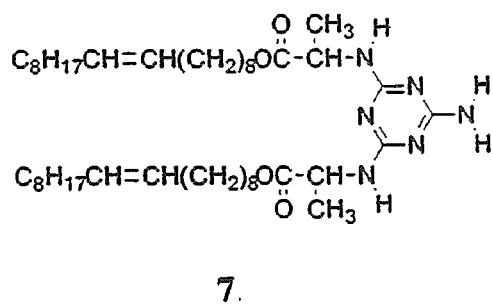
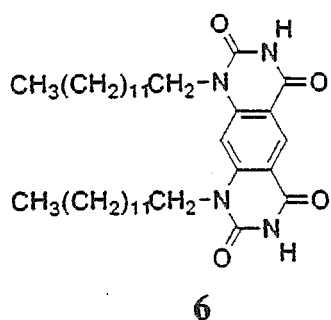


環状の超分子構造のみを形成させるため、同一分子内に二つの異なる水素結合能様式 (DDA と AAD, D:ドナー, A:アクセプター) をもつ類似化合物 4 - 5 をデザインした。

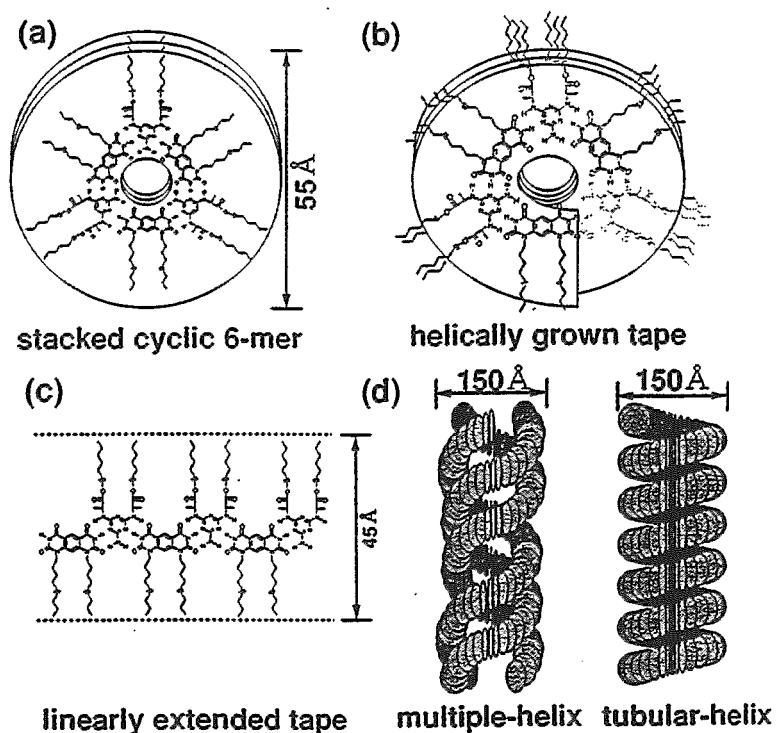


ヘキサマー超分子環状構造の形成を、種々の物理化学的方法で明らかにした（NMR、蒸気圧オスモメトリー、ゲル浸透クロマトグラフィー）（論文3）。

水素結合による両親媒性集合体が、長鎖をもつ化合物6及び7の自己組織化によって得られた。



数種のタイプの違った超分子集合体（環状、線型、ラセン状構造）が得られた。



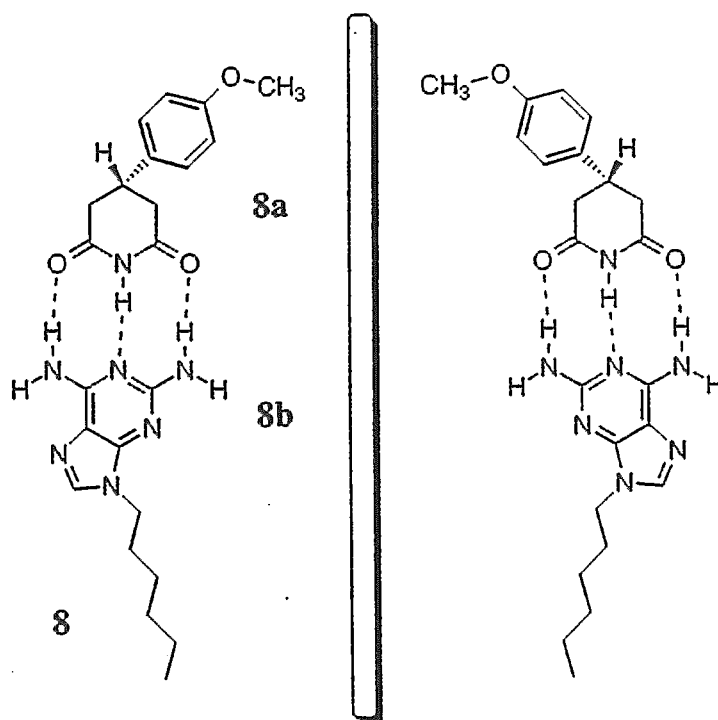
- (a) 積み重ね環状ヘキサマー
- (b) ラセン状に成長するテープ
- (c) 線状に伸びるテープ
- (d) マルチヘリックス/チューブ型ヘリックス

円二色性 (CD) 測定で、Janus 分子の発色団に水素結合を経た励起カップリングが誘導されたことから、恐らく分子集合が規則性をもった構造をとると考えられる。本研究は国武グループとの共同研究である (論文4)。

3. 超分子立体化学、自己組織化におけるキラル選択

一つの超分子がキラルとなるのは、一つの構成要素が不斉 (キラル) か、或いは、アキラルな二つの要素の相互作用によってキラルな会合構造が導かれるかである。後者はこの会合構造において、各化合物の対称要素がこわれた時に生じる。事実、アキラルなイミド 8a とアキラルなアミノアデニン 8b の会合によってできる構造 8 は、二つの要素からできるキラル種であった。以下にこの水素結合によって生じる二つの鏡像異性体を示す。

いくつかのこの型の会合について研究した（論文6）。



相補的なメラミンとバルビツール酸誘導体から水素結合によって形成された超分子構造の自己組織化会合では、ホモキラルな構造の形成が示された。すなわち、同じ不斉様式の成分のキラル選択がこの会合において起こっている（論文7）。

4. ビスポルフィリンのカゴ型超分子の自己集合

5-アルキルウラシル基をもつポルフィリン二分子とアルキルトリアミノピリミジン二分子との自己集合によって、カゴ型超分子構造9が得られた（論文5）。本例は、超分子ポルフィリン配列をいくつも規則的に組織化するための第一段階といえよう。

II. Publications

- [1] **Investigation of Self-Assembled Supramolecular Species in Solution by IL-ESMS, a New Mass Spectrometric Technique.**
K.C. Russell, E. Leize, A. Van Dorsselaer and J.-M. Lehn,
Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **1995**, *34*, 209.
- [2] **Janus Molecules: Synthesis of Double-Headed Heterocycles Containing Two Identical Hydrogen Bonding Arrays**
A. Marsh, E.G. Nolen, K.M. Gardinier and J.-M. Lehn,
Tetrahedron Letters **1994**, *35*, 397.
- [3] **Self-complementary hydrogen bonding heterocycles designed for the enforced self-assembly into supramolecular macrocycles**
A. Marsh, M. Silvestri and J.-M. Lehn,
J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1996**, 1527.
- [4] **Mesoscopic Supramolecular Assembly of a "Janus Molecule and a Melamine Derivative via Complementary Hydrogen Bonds**
N. Kimizuka, S. Fujikawa, H. Kuwahara, T. Kunitake, A. Marsh and J.-M. Lehn,
J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1995**, 2103.
- [5] **Self-assembly of a Bisporphyrin Supramolecular Cage Induced by Molecular Recognition Between Complementary Hydrogen Bonding Sites.**
C. M. Drain, R. Fischer, E. G. Nolen and J.-M. Lehn.
J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1993**, 243.
- [6] **Crystal State Structures of Chiral Hydrogen-Bonded Dimers: A Study on Supramolecular Stereochemistry**
M. Suarez, N. Branda, J.-M. Lehn and A. Decian
submitted to publication.
- [7] **Self-assembly of hydrogen bonded supramolecular strands from complementary melamine and barbiturate components with chiral selection**
K.C. Russell, J.-M. Lehn, N. Kyritsakas, A. Decian and J. Fischer
submitted to publication.