

## P803

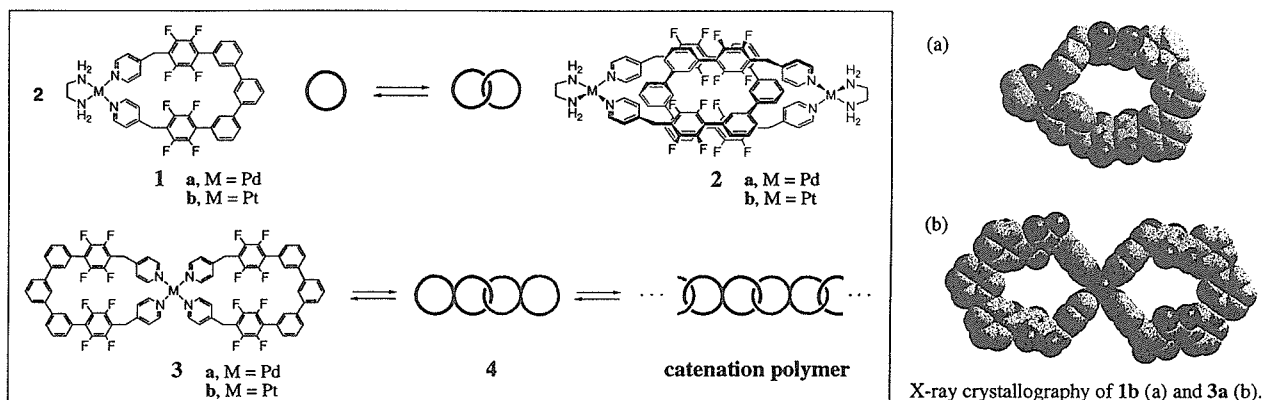
### 自己集合性高次インターロック化合物の設計と合成

(名大院工<sup>1</sup>・千葉大分析セ<sup>2</sup>) ○堀 顕子<sup>1</sup>・赤坂彰彦<sup>1</sup>・藤田 誠<sup>1</sup>・山口健太郎<sup>2</sup>

化学結合を介さずに連結した環状化合物(カテナン)は、分子と分子をつなぐ新しい結合様式を担うことが期待されている。今回、新規配位子および二価パラジウム錯体  $\text{enM}(\text{NO}_3)_2$  ( $\text{M} = \text{Pd}, \text{Pt}$ ) から **1** および **2** の設計を行った。**1** は配位子の中心部分が二重らせんの互いを認識しあい、[2]カテナン **2** を形成することが動力学計算から予測された。

**1a** および **2a** は早い平衡系にあるが、非極性溶媒中(10 mM,  $\text{DMSO-d}_6$ )では **1a** に、極性溶媒中(10 mM,  $\text{D}_2\text{O-DMSO-d}_6 = 1:1$ )では **2a** に各々定量的に収束した。この平衡は濃度にも依存し、濃度が高くなると **2a** の割合が増加することが明らかになった。**1** および **2** の構造は、 $^1\text{H}$ -,  $^{19}\text{F}$ -NMR および CSI-MS から決定した。**2** の芳香環領域の各シグナルは **1** に比べて最大で約 1 ppm ほど高磁場シフトした。パラジウム上のエチレンジアミン配位子を光学活性なシクロヘキサジアミンに置換した系では、カテナン構造でのみ円二色性が観測されることから、カテナン化の際にヘリカル不斉が生じていると考えられる。

さらに、配位子の  $90^\circ$  の配位様式を利用して、 $\text{M}(\text{NO}_3)_2$  ( $\text{M} = \text{Pd}, \text{Pt}$ ) から **3** を合成した。**3** の構造は、結晶構造解析、 $^1\text{H}$ -,  $^{19}\text{F}$ -NMR および CSI-MS から決定した。極性溶媒中(1 mM,  $\text{D}_2\text{O-DMSO-d}_6 = 1:2$ )、**3** の約 60% がカテナン化により二量化した、**4** を示唆する  $^1\text{H}$ -,  $^{19}\text{F}$ -NMR スペクトルが得られた。さらに極性や濃度を高くするとカテナンがポリマー化したと思われる白色沈殿物が析出した。



## P804

### 配位結合を利用した自発的組織化による分子情報の転写・増幅

(CREST<sup>1</sup>・名大院工<sup>2</sup>) ○富永昌英<sup>1</sup>・藤田 誠<sup>1,2</sup>

分子情報の転写・増幅は、生命科学的な興味のみならず、新たな情報素子材料としての展開が期待されている。本研究では、配位結合を利用して鋳型分子上に複数の小分子を自発的に組織化させ、その小分子を連結することにより、鋳型分子に組み込まれた情報の高効率・高選択的な転写、および自己複製的な増幅を目的としている。

配位結合ユニットとして、6-メチル-2,2'-ビピリジン (**1**) を用い、これと Pd(II) の組み合わせにより安定な錯体が形成した。ここで、 $\alpha$  位にメチル基を導入することで、*anti* 体が選択的に生成することがわかった (Scheme 1)。

この知見を基に、6-メチル-2,2'-ビピリジン をジアセチレンで直線状に連結したビピリジン二量体 (鋳型分子、**2**) と両末端にアセチレンを有するビピリジン (小成分、**3**) を合成した。この場合、鋳型分子 (**2**) は Pd(II) によりビピリジン小成分 (**3**) と系中で錯形成することが予想され、ビピリジン上の置換基の向きによって 2 種類 (0, 1) の配列 (情報) を有することになる。分子複合体の酸化的カップリングにより、配列の制御・効率的な情報転写の実現をめざす (Scheme 2)。

