



研究ノート

金属カチオン認識効果に基づく クラウンエーテルキノンの反応制御

大島 巧*

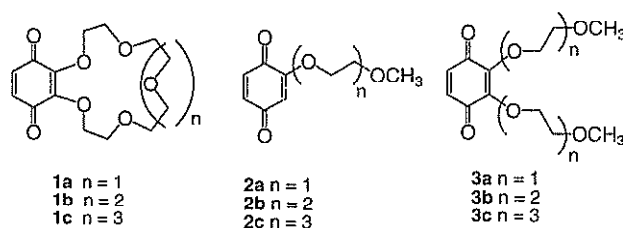
Control of Reactivity of Crown Ether Quinones Based on Metal Cation Recognition

Key Words : Crown Ether, Quinone, Cation Recognition, Reactivity Control

1. はじめに

1967年, Pedersenは環状ポリエーテルであるクラウンエーテル¹⁾を発見し, 環内へのカチオン選択的捕捉(認識)による錯体形成を報告した²⁾ 以来, 数多くのクラウンエーテル化合物が合成されカチオンや分子の認識効果に関する研究が精力的に行われ, 今日の超分子化学の発展の基となった³⁾ クラウンエーテル錯体は, 捕捉されるイオン(主に金属イオン)のサイズがクラウンエーテル環の内径に適合する程, 錯形成定数(K)が大きくなり, 溶液中あるいは結晶状態で特徴的な分子構造および機能を示す⁴⁾ したがって最近の物質科学, ナノスケール工学における応用という観点からも興味を持たれている⁵⁾ また, 金属イオン(Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} など)は生体内におけるタンパク質および酵素の機能発現, 電子伝達系や神経伝達系に深く関与し, これらのシステムを精密に制御していることはよく知られている. このような金属イオンの役割を分子レベルでより深く理解するために, モデル化合物およびモデル反応を用いた作用機構の解明が重要となる.

本稿では, クラウンエーテルキノ $\mathbf{1}$, 一鎖型オリゴエーテルキノ $\mathbf{2}$ および二鎖型オリゴエーテルキノ $\mathbf{3}$ の三種類のキノンを選び, シクロペンタジエン(C_5H_6)との代表的なDiels-Alder反応をモデルとして, 金属カチオンの認識効果を反応速度論的に



Formula 1

調べた結果をまとめる.

2. なぜ, 本モデル反応はカチオン認識効果により加速されるのか?

化合物 $\mathbf{1a-c}$ はクラウン環とキノン骨格の両成分の性質および特徴を保持している. クラウン環に認

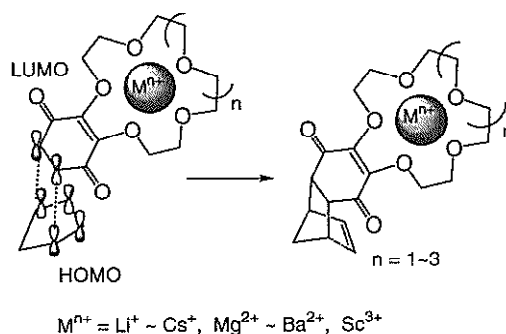


図1 クラウンエーテルキノ $\mathbf{1}$ とシクロペンタジエンのDiels-Alderにおける軌道相互作用



* Takumi OSHIMA
1948年4月生
1973年大阪大学・大学院工学研究科・
応用化学専攻修士課程修了
現在, 大阪大学大学院・工学研究科・
物質化学専攻, 教授, 工学博士,
有機化学・反応有機化学
TEL 06-6850-5771
FAX 06-6850-5785
E-Mail oshima@ch.wani.osaka-u.ac.jp

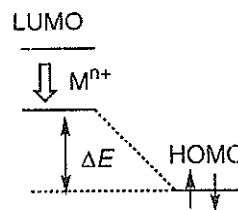


図2 HOMO-LUMO軌道相互作用とカチオン認識によるキノ $\mathbf{1}$ LUMO単位の低下

識された金属カチオンはあたかも電子吸引基として作用し、Diels-Alder反応で重要な役割を果たすキノンのLUMO(最低空軌道)のエネルギー準位を下げる。この反応では、主にこのLUMO軌道がシクロペンタジエンのHOMO(最高被占軌道)と軌道相互作用することによって反応性が支配される(図1)⁶⁾したがって、LUMO準位が下がるほどシクロペンタジエンHOMOとのエネルギー差(ΔE)は小さくなり、互いの軌道相互作用がより強まる結果、反応は加速される(図2)。

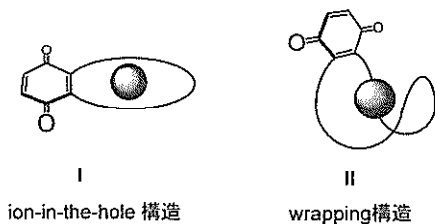


図3 錯体の構造

3. クラウンエーテルキノンのカチオン認識と加速効果

各クラウンエーテルキノンの**1a-c**に対して、アセトニトリル中1個のアルカリ金属イオン($\text{Li}^+ \sim \text{Cs}^+$; 対アニオンは ClO_4^-)を24倍当量(4.0mM)加えた場合、 K^+ (イオン半径=1.33 Å)と18員環**1b**(空孔半径1.3-1.6 Å)の組み合わせにおいて4倍程度の加速効果を示した⁷⁾この加速は、最もサイズ適合した錯体構造Iを形成するからと説明できる(図3)。つまり、1個イオンは、電荷密度が小さく比較的大きいため、クラウン環と適合するほど電子吸引効果がより有効となり、キノンのLUMO準位を下げて反応を促進する。一方、2個のアルカリ土類金属($\text{Mg}^{2+} \sim \text{Ba}^{2+}$; 対アニオンは ClO_4^-)を用いた場合、 Mg^{2+} (0.65 Å)と21員環**1c**(1.7-2.2 Å)の錯体($\log K=2.11$)は最大160倍の加速効果を示した⁸⁾さらに、3個の Sc^{3+} (0.81 Å, 対アニオンは CF_3SO_3^-)では、15員環**1a**(0.9-1.1 Å)との錯体($\log K=2.4$)で最大2000倍の加速効果が認められた。一般に、金属のイオン価が大きくなるほど加速効果は大きくなったが、2個、3個イオンではクラウン環内径と金属イオンサイズの厳密な一致性は認められなかった。これは、クラウンエーテル環は柔軟なポリエーテル骨格のため、多価イオンのように電荷密度の大きい場合にはそれを包み込んだ“wrapping”構造IIをと

り、金属イオンがキノン部位により近づき電子吸引効果が強く働くためと説明できる。

4. オリゴエーテルキノンのカチオン認識と加速効果

非環状のオリゴエーテル鎖をもつキノンでは、環状のクラウンエーテルキノンと異なりキノンカルボニル基もカチオン認識に関与すると予想される。つまり、一鎖型の**2**ではカチオン1個しか認識しないが、二鎖型の**3**はキノン：金属イオンの1:1錯体、1:2錯体を段階的に形成することが可能である(図4)。また、反応部位のC=C二重結合と共役したカルボニル基が、直接金属に配位することからその金属イオンによる電子吸引効果は大きいと考えられる。事実、一鎖型では Mg^{2+} を認識した**2c**で386倍、 Sc^{3+} を認識した**2c**で182000倍の加速効果を示した⁹⁾さらに二鎖型では、 Ca^{2+} (0.99 Å)を1個認識した**3c**の錯体($\log K=5.0$)で94倍、2個認識した錯体($\log K=2.0$)で150倍、そして Mg^{2+} を2個認識した**3c**の錯体($\log K=2.4$)で1150倍の加速効果が認められた。しかし、 Sc^{3+} によって**3c**は一鎖型の**2c**と同程度(192000倍)の加速効果しか示さなかったことより、最も電荷密度の高い Sc^{3+} を2個捕捉した錯体形成は、電荷反発により困難と考えられる。なお、他のスペクトル(NMR)測定からも金属カチオンとカルボニル基の直接的な相互作用が確かめられた。

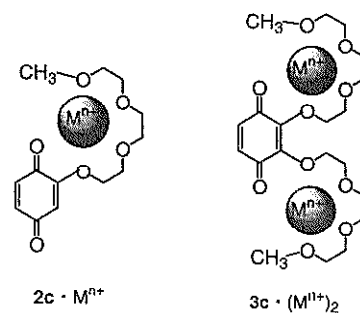


図4 オリゴエーテルキノンの1:1および1:2錯体形成

5. おわりに

クラウンエーテルキノンのオリゴエーテルキノンのDiels-Alder反応をモデルに選び、金属カチオンの認識効果の影響を速度論的に調べた。その結果、金属イオンの価数が大きくなるほど、また、錯体の幾何構造およびキノンカ

ルポニル基の金属イオンへの直接配位により、電子吸引効果がより強められ反応は加速した。つまり、加える金属カチオンを適当に選択することによって反応性を広範囲に制御できることが明らかとなった。

6. 参考文献

- 1) 環状ポリエーテル部分の構造が王冠(Crown)に似ていることからクラウンエーテルとよばれる。この化合物がホストとなり、金属イオンなどをゲストとして環内に捕捉することによって形成された錯体をホスト-ゲスト錯体という。
- 2) C. J. Pedersen, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 2495(1967).
- 3) "Comprehensive Supramolecular Chemistry" Vol. 1-10, Chairman of the Editorial Board, J.-M. Lehn, Pergamon, New York, 1996.
- 4) a) Y. Inoue and G. W. Gokel, "Cation Binding by Macrocycles" Marcel Dekker, INC. New York, 1990 ; b) R. M. Izatt, K. Pawlak, J. S. Bradshaw, R. L. Bruening, *Chem. Rev.*, **91**, 1721(1991); c) R. M. Izatt, K. Pawlak, J. S. Bradshaw, R. L. Bruening, *Chem. Rev.*, **95**, 2529(1995).
- 5) V. Balzani, A. Credi, F. M. Raymo and J. F. Stoddart, *Angew. Chem., Int. Eds. Engl.*, **39**, 3348(2000).
- 6) I. Fleming "Frontier Orbitals and Organic Chemical Reactions" Jone Wiley, London 1976; pp121-142.
- 7) A. Tsuda and T. Oshima, *New J. Chem.*, 1998, 1027.
- 8) A. Tsuda and T. Oshima, *J. Org. Chem.*, **67**, 1282(2002).
- 9) 未発表

