

新海包接認識プロジェクトの研究成果

目次

1. フラーレン同族体の識別	2
2. 蛍光スペクトルによる糖質認識システム	4
3. 物理信号による糖分子の読み出し	6
4. ボロン酸を利用する機能物質	8
5. ナトリウムイオンセンシング	10
6. カリックスアレーンを用いる包接・認識システム	12
7. カリックスアレーン光応答システム	14
8. カリックスアレーン集合系	16
9. コレステロール集合系	18
10. 気相包接現象の解明	20
11. 理論化学方法に基づく構造解析	22

1. フラーレン同族体の識別

カリックス〔8〕アレーンを利用して、フラーレン混合物から C₆₀ のみを選択的に分離、精製する技術

研究成果の概要

上縁側が t-ブチル基などで置換されているカリックス〔8〕アレーンはトルエンなど特定の溶媒中で C₆₀ のみと選択的に複合体を形成し沈澱するので、これを濾別した後、別の溶媒（特にクロロホルム）に分散させるとカリックスアレーンは溶解し、C₆₀ だけが沈澱する。この現象を利用して、C₆₀ の他に C₇₀ などを含むフラーレン混合物から C₆₀ のみを単離することに成功した。（図 1,2）

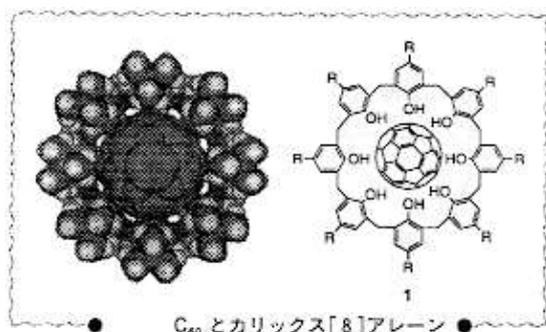


図1 C₆₀とカリックス〔8〕アレーン

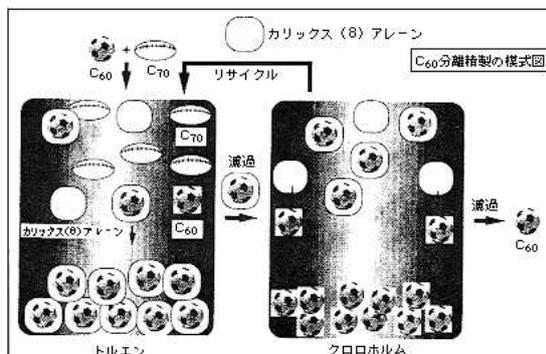


図2

成果展開可能なシーズ、用途等

1)フラーレン粗原料から、特定のフラーレン(特に C₆₀)の低廉高效率分離、精製

特許出願

1) フラーレンの精製法

特 願：平 6-115954(平 6.5.2)

出 願 人：新技術事業団、鈴木 剛、中嶋 和昭

請求の概要：フラーレン混合物をベンゼン系溶媒に溶解させ特定構造のカリックス〔8〕アレーンを添加して C₆₀/カリックスアレーンコンプレックスを沈澱させた後、該コンプレックスに塩素系溶媒を添加して分解させて C₆₀ を回収するフラーレンの精製方法。

*特許平 6-12208(平 6.1.9)に基づく国内優先権主張の出願

《外国出願》

1) A process for the Purification of Fullerenes

EPC(英、独、仏、伊、蘭、スペイン)出願:95300090.8(1995.1.9)

オーストラリア出願:10101/95(1995.1.6)

請求の概要:出願平 6-115954 に同じ

報告書他

- 1) T.Suzuki, K.Nakashima and S.Shinkai: Very Convenient and Efficient Purification Method for Fullerene(C₆₀) with 5,11,17,23,29,35,41,47-octa-tert-butylcalix [8] arene-49,50,51,52,53,54,55,56-octol, Chem.Lett., p.699-702(1994)
- 2) T.Suzuki, K.Nakashima and S.Shinkai: Influence of para-Substituents and Solvents on Selective Precipitation of Fullerenes by Inclusion in Calix [8] arenes, Tetrahedron Lett., Vol.36, p.249-252(1995)
- 3) 鈴木 剛、新海 征治「C₆₀・フラーレンの可能性:C₆₀を高効率で精製する方法はあるか」化学,50 巻,p.347-349(1995)

〔研究者名〕 鈴木 剛、中嶋 和昭

2. 蛍光スペクトルによる糖質認識システム

蛍光性色素を導入したボロン酸誘導体を利用する糖分子の識別システム

研究成果の概要

蛍光性を示すアリール基がアミノメチル基を介してフェニルボロン酸と結合した構造の新規な PET(Photoinduced Electron Transfer)型化合物を用いる糖のセンシングシステムを確立した。特に、糖の鏡像異性体を識別し、蛍光を用いて読み出すことのできる化合物の合成に世界で初めて成功した。(図 1,2)

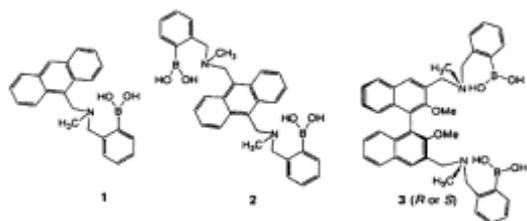


図1 PET 糖センサー

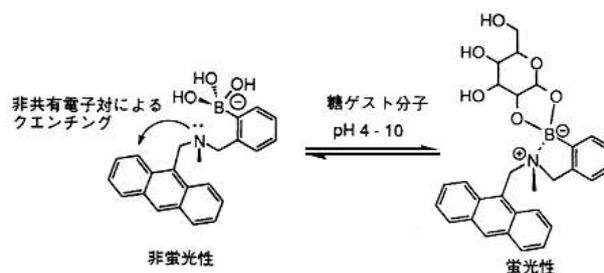


図2 糖分子包接による蛍光の発現

成果展開可能なシーズ、用途等

1) 糖センサー(血糖値測定、生体内のグルコース代謝のリアルタイム追跡など)

特許出願

1) スチルベンジボロン酸化合物

特願：平 5-305857(平 5.11.10) 特開平 7-133284(平 7.5.23)

出願人：新技術事業団

請求の概要：特定構造のスチルベンジボロン酸化合物。

2) ボロン酸基を有する発蛍光性化合物

特願：平 6-293879(平 6.11.1)

出願人：新技術事業団

請求の概要：発蛍光性原子団がアミノアルキル基を介してフェニルボロン酸に結合した特定構造の発蛍光性化合物。

*特願平 5-302385(平 5.11.7)および特願平 6-147061(平 6.6.6)を基礎とする国内優先権主張の出願

3) ビナフチル基を有するボロン酸化合物

特願：平 7-70638(平 7.3.3)

出願人：新技術事業団

請求の概要：ビナフチル基がアミノメチル基を介して 2 つのフェニルボロン酸に結合した特定構造の化合物。

《外国出願》

1) A Fluorescent Compound Suitable for Use in the Detection of Saccharides

米国出願:08/336.236(1994.11.7)

独国出願:P4439783.6(1994.11.7)

英国出願:9422327.8(1994.11.4)

請求の概要:特願平 6-293879 に同じ

2) A Boronic Acid Compound Having a Binaphthyl Group

米国出願:手続中

EPC(独、英、仏、蘭、スイス)手続中

請求の概要:特願平 7-70638 に同じ

報告書他

1) T.D.James, K.R.A.S.Sandanayake and S.Shinkai: Novel Photoinduced Electron-transfer Sensor for Saccharides Based on the Interaction of Boronic Acid and Amine, J.Chem.Soc., Chem.Comm., p.477-478(1994)

2) K.R.A.S.Sandanayake and S.Shinkai: Novel Molecular Sensor for Saccharides Based on the Interaction of Boronic Acid and Amine and Saccharide Sensing in Neutral Water, J.Chem.Soc., Chem.Comm., p.1083-1084(1994)

3) K.R.A.S.Sandanayake, K.Nakashima and S.Shinkai: Specific Recognition of Disaccharides by trans-3,3' -Stilbenediboronic Acid: Rigidification and Fluorescence Enhancement of the Stilbene Skelton upon Formation of a Sugar-Stilbene Macrocycle, J.Chem.Soc., Chem.Comm., p.1621-1622(1994)

4) T.D.James, K.R.A.S.Sandanayake and S.Shinkai: Chiral Discrimination of Monosaccharides Using a Fluorescent Molecular Sensor, Nature, Vol.374, p.345-357(1995)

5) K.R.A.S.Sandanayake, S.Imazu, T.D.James, M.Mikami and S.Shinkai: Molecular Fluorescence Sensor for Saccharides Based on Amino Coumarin, Chem.Lett., p.139-140(1995)

6) K.R.A.S.Sandanayake, T.D.James and S.Shinkai: Two Dimensional Photoinduced Electron Transfer(PET) Fluorescence Sensor for Saccharides, Chem.Lett., p.503-504(1995)

〔研究者名〕 Tony James,Samankumara Sandanayake

3. 物理信号による糖分子の読み出し

ボロン酸化合物を利用して糖分子を選択的に認識し、これを種々の物理信号に変換して検出する。

研究成果の概要

ボロン酸基をインターフェイスとして利用して糖分子を認識し、以下のような各種の物理情報をトランスジューサーとして読み出す系を創り出した。

- 1) 液晶の利用:糖分子の構造変化をコレステリック液晶における選択反射光の変化(色の变化)として読み出す。
- 2) 円二色性(CD)スペクトル:励起子相互作用の符号や信号強度から糖分子の絶対配置、結合様式などを予測。
- 3) 電気化学的検出:酸化還元電位の変化から糖を検出。
- 4) 紫外可視スペクトル:酸化還元指示薬と組み合わせたカラーセンサー。

(図 1,2,3)

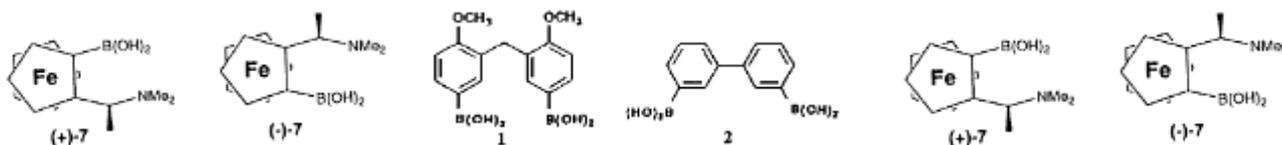


図1 電気化学測定用レセプター

図2 CD用レセプター

図3 糖の違いによる選択反射光の変化

成果展開可能なシーズ、用途等

- 1) 各種の糖類またはポリオールセンシングシステム
- 2) 生化学反応解析システム

特許出願

- 1) アリールボロン酸ダイマーから成る糖の認識剤

特願：平 3-261217(平 3.9.12) 特開平 5-72196(平 5.3.23)

出願人：新技術事業団、近藤 薫、塩見 豊

請求の概要：アルキレン基を介して結合されたアリールボロン酸ダイマーから成る糖の認識剤。

- 2) 糖の検知方法

特願：平 5-181849(平 5.6.28) 特開平 6-229925(平 6.8.19)

出願人：新技術事業団、小森 隆、塩見 豊

請求の概要：コレステリック液晶中に、フェニルボロン酸化合物/単糖コンプレックスを存在させて液晶の色調変化を起こさせる糖の検知方法。

*特願平 4-351636(平 4.12.8)を基礎とする国内優先主張の出願

- 3) ポリオール類の電気化学的測定方法

特願：平 7-79786(平 7.3.11)

出 願 人：新技術事業団、小里 愛一郎

請求の概要：フェロセン環にホウ酸基が直接結合した構造のフェロセニルボロン酸誘導体を用いるポリオール類の電気化学的測定方法。

4) 新規フェロセニルボロン酸誘導体

特 願：平 7-79806(平 7.3.11)

出 願 人：新技術事業団、小里 愛一郎

請求の概要：フェロセン環にホウ酸基が直接結合した特定構造のフェロセニルボロン酸誘導体。

5) ポリオール測定用カラーセンサー

特 願：未定(平 7.12.25)

出 願 人：新技術事業団、山本 博将、小里 愛一郎

請求の概要：酸化還元指示薬とフェロセニルボロン酸誘導体との混合物から成るポリオール測定用カラーセンサー。

報告書他

- 1) K.Kondo, Y.Shiomi, M.Saisho, T.Harada and S.Shinkai: Specific Complexation of Disaccharides with Diphenyl-3,3' -diboronic Acid that Can Be Detected by Circular Dichroism, *Tetrahedron*, Vol.48, No.38, p.8239-8252(1992)
- 2) T.D.James, T.Harada and S.Shinkai: Determination of the Absolute Configuration of Monosaccharides by a Colour Change in a Chiral Cholesteric Liquid Crystal System, *J.Chem.Soc., Chem.Commun.*, p.857-860(1993)
- 3) Y.Shiomi, K.Kondo, M.Saisho, T.Harada, K.Tsukagoshi and Shinkai: Specific Complexation of Saccharides with Dimeric Phenylboronic Acid That Can Be Detected by Circular Dichroism, *Supramol.Chem.*, Vol.2, p.11-17(1993)
- 4) Y.Shiomi, M.Saisho, K.Tsukagoshi and S.Shinkai: Specific Complexation of Glucose with a Diphenylmethane-3,3' -diboronic Acid Derivative: Correlation Between the absolute Configuration of Mono- and Di-saccharides and the Circular Dichroic Activity of the Complex, *J.Chem.Soc., Perkin Trans. 1*, p.2111-2117(1993)
- 5) 小里 愛一郎、新海 征治「糖質を認識する超分子レセプターの開発」*学術新報・アカデミア*, 196号, p.24-35(1995)
- 6) A.Ori and S.Shinkai: Electrochemical Detection of Saccharides by a Redox Cycle of a Chiral Ferrocenylboronic Acid Derivative: A Novel Method for Sugar Sensing, *Chem.Commun.*, in press

〔研究者名〕 小里 愛一郎、近藤 薫、塩見 豊

4. ボロン酸を利用する機能物質

ボロン酸/ジオール反応を利用する各種の機能物質

研究成果の概要

ボロン酸が糖などのジオールと特異的に反応して共有結合を形成することを利用して、新しい機能物質または機能素材の開発につながる以下のような多くの成果を得た。

- 1) 酵素活性の制御
- 2) ボロン酸/糖ポリマーの合成
- 3) 金属イオンと糖のアロステリックコミュニケーション
- 4) 金属錯体のキラリティー制御
- 5) フッ素イオンの検出
- 6) フェニルボロン酸誘導体単分子膜による糖類の認識

(図 1,2)

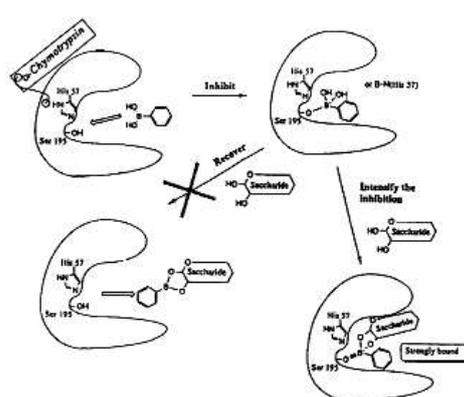


図 1 酵素阻害の原理

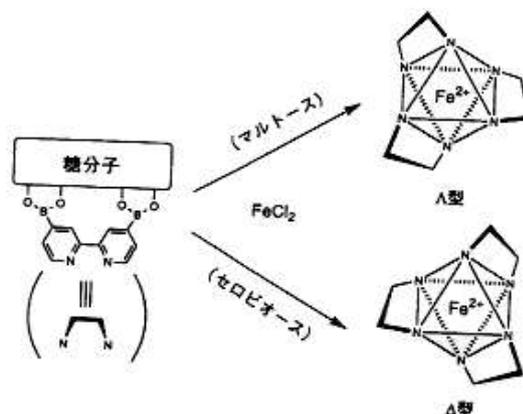


図 2 糖分子複合体による金属錯体のキラリティーの制御

成果展開可能なシーズ、用途等

- 1) 生化学反応の解析システム
- 2) 人工酵素、分子センサー、核酸類似の合成ポリマー、検査試薬など

特許出願

- 1) 芳香族 β -ジイミン化合物

特 願：平 5-305942(平 5.11.10) 特開平 7-133283(平 7.5.23)

出 願 人：新技術事業団、中嶋 和昭

請求の概要：ボロン酸部位を有する特定構造の β -ジイミン化合物。

- 2) 発色性化合物

特 願：平 6-66600(平 6.3.9)

出 願 人：新技術事業団

請求の概要：アゾ基などを含有する特定構造のフェニルボロン酸化合物から成る発色性化合物。

3) 酵素活性制御剤

特 願：平 6-329606(平 6.12.1)

出 願 人：新技術事業団、末永 光、三上 雅史

請求の概要：フェニルボロン酸と、二脚状または三脚状配位子化合物とから成る酵素活性制御剤。

4) フッ素イオン検出試薬

特 願：未定(平 7.12.25)

出 願 人：新技術事業団、山本 博将、小里 愛一郎

請求の概要：フェロセンボロン酸と酸化還元指示薬との混合物から成るフッ素イオン検出試薬。

報告書他

- 1) G.Deng, T.D.James and S.Shinkai: The Allosteric Interaction of the Metal Ions with Saccharides in a Crowned Diboronic Acid, J.Am.Chem.Soc., Vol.116, p.4567-4572(1994)
- 2) K.Nakashima and S.Shinkai: Sugar-Assisted Chirality Control of Tris(2,2'-bipyridine)-Metal Complexes, Chem.Lett., p.1267-1270(1994)
- 3) R.Ludwig, Y.Shiomi and S.Shinkai: Saccharide Recognition by Amphiphilic Diboronic Acids at the Air Water Interface and the Relationship between Selectivity and Stoichiometry, Langmuir, Vol.10, p.3195-3200(1994)
- 4) H.Suenaga, K.Nakashima, M.Mikami and S.Shinkai: Control of an α -Chymotrypsin Hydrolytic Activity by a Combination of Phenylboronic Acids and polyols, Chem.Lett., p.73-74(1995)
- 5) H.Suenaga, K.Nakashima and S.Shinkai: Sugars Intensify the Inhibitory Effect of Phenylboronic Acid on the Hydrolytic Activity of α -Chymotrypsin, J.Chem.Soc., Chem.Comm., p.29-30(1995)
- 6) C.Dusemund, M.Mikami and S.Shinkai: Selective Molecular Recognition of Disaccharides by a Biphenyldiboronic Acid at the Air-Water Interface, Chem.Lett., p.157-158(1995)
- 7) T.D.James and S.Shinkai: A Diboronic Acid 'Glucose-Cleft' and a Biscrown Ether 'Metal Sandwich' are Allosterically Coupled, Chem.Comm., p.1483-1485(1995)
- 8) C.Dusemund, K.R.A.S.Sandanayake and S.Shinkai: Selective Fluoride Recognition with Ferroceneboronic Acid, J.Chem.Soc., Chem.Comm., p.333-334(1995)
- 9) M.Mikami and S.Shinkai: Synthesis of Helical Polymers by Polycondensation of Diboronic Acid and Chiral Tetrols, Chem.Lett., p.603-604(1995)

〔研究者名〕 小里 愛一郎、末永 光、中嶋 和昭、三上 雅史

5. ナトリウムイオンセンシング

カリックスアレーン誘導体を用いるナトリウムイオンの高選択性検知システム

研究成果の概要

カリックスアレーン構造の有する包接機能を利用して、ナトリウムイオンを選択的に認識、包接し、これを種々の物理信号(例えば、電位、蛍光、色変化など)として読み出すことのできる系を確立した。特に、カリウムイオンに対するナトリウムイオンの選択性が 10^5 倍であり、従来より知られていた世界最高記録を更に 2 桁更新したカリックスアレーン誘導体の合成に成功した。(図 1,2,3)

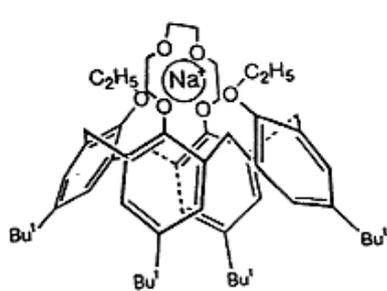


図 1 世界最高精度をもつカリックスアレーン系 Na^+ 認識素子

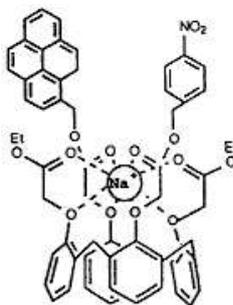


図 2 ビレンによる蛍光読み出し型 Na^+ 認識素子

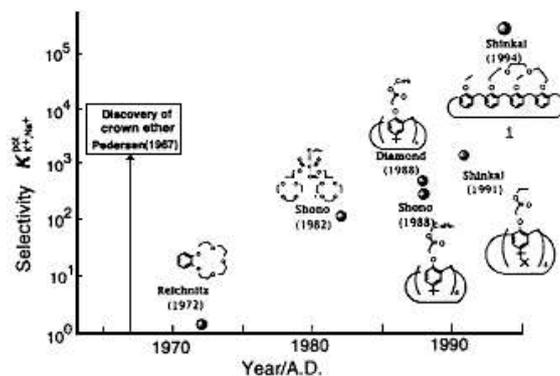


図 3 ナトリウムイオン/カリウムイオン選択性の推移

成果展開可能なシーズ、用途等

1) 臨床検査や工業分析等におけるナトリウムイオンセンサー (例 イオン選択性電極)

特許出願

1) 発蛍光性カリックス〔4〕アレーン誘導体

特 願：平 3-357063(平 3.12.24) 特開平 5-170707(平 5.7.9)

出 願 人：新技術事業団、青木 伊豆男

請求の概要：カリックスアレーン分子の底縁側に、蛍光性原子団、消光原子団、空腔形成部を有するカリックス〔4〕アレーン誘導体。

2) イオン選択性カリックスアレーン誘導体

特 願：平 4-28849(平 4.1.19) 特開平 5-194305(平 5.8.3)

出 願 人：新技術事業団、榊 徹

請求の概要：カリックスアレーン分子の上縁側に t-オクチル基を有する特定構造のカリックス〔4〕アレーン誘導体。

3) 光応答性カリックスアレーン誘導体を用いる選択性電極

特 願：平 4-361438(平 4.12.28) 特開平 6-201639(平 6.7.22)

出 願 人：新技術事業団

請求の概要：9-アントリルオキシエチル基で置換されたカリックス〔4〕アレーン誘導体を可塑剤含有ポリマー中に分散して得られた膜状物を用いるイオン選択性電極。

4) カリックスアレーン誘導体

特 願：平 6-23700(平 6.1.27)

出 願 人：新技術事業団、山本 博将

請求の概要：カリックスアレーン分子の底縁側にクラウン環を有する特定構造のカリックス〔4〕アレーン。

5) 金属イオン呈色性カリックスアレーン誘導体

特 願：平 7-79787(平 7.3.10)

出 願 人：新技術事業団、山本 博将

請求の概要：ケト基とアゾ基を有する特定構造のカリックス〔4〕アレーン誘導体。
ナトリウムイオン選択性カリックスアレーン誘導体

特 願：平 7-116283(平 7.4.17)

出 願 人：新技術事業団、山本 博将、榊 徹

請求の概要：キノン構造を備える特定構造のカリックス(4)アレーン誘導体。

報告書他

- 1) G.Deng, T.Sakaki, Y.Kawahara and S.Shinkai: Tunable Chemical Sensors: Light-Switched Ion Selective Electrodes on the Basis of a Photoresponsive Calix(4)arene, *Supramol.Chem.*, Vol.2, p.71-76(1993)
- 2) H.Yamamoto, T.Sakaki and S.Shinkai: Regioselective Synthesis of 1,2- and 1,3-Bridged Calix(4)crowns. What are the Factors controlling the Regioselectivity?, *Chem.Lett.*, p.469-472(1994)
- 3) H.Yamamoto and S.Shinkai: Molecular Design of Calix(4)arene-Based Sodium-selective Electrodes Which Show Remarkably High 105.0-105.3 Sodium/Potassium Selectivity, *Chem.Lett.*, p.1115-1118(1994)
- 4) T.Sakaki, T.Harada, Y.Kawahara and S.Shinkai: On the Selection of the Optimal Plasticizer for Calix(n)arene-based Ion-selective Electrodes: Possible Correlation between the Ion Selectivity and the "Softness" of the Plasticizer, *J.Incl.Phenom.*, Vol.17, p.377-392(1994)
- 5) H.Yamamoto, K.Ueda, K.R.A.S.Sandanayake and S.Shinkai: Molecular Design of Chromogenic Calix(4)crowns Which Show Very High Na⁺ Selectivity, *Chem.Lett.*, p.497-498(1995)

〔研究者名〕 青木 伊豆男、榊 徹、山本 博将

6. カリックスアレーンを用いる包接・認識システム

カリックスアレーンの特徴を利用する各種の金属イオンや分子に対する包接・認識システムの構築

研究成果の概要

カリックスアレーン構造の特徴、すなわち、(1)フェノール環員数を変えることにより、空孔サイズの異なる化合物を合成できる、(2)フェノール性水酸基を利用して種々の官能基を導入できる、(3)芳香族置換反応により種々の官能基を導入できる、(4)コンホメーションを制御できること、などを利用して、各種の金属イオンや光学活性分子などを選択的に包接、識別し得るカリックスアレーン誘導体およびその類縁体を分子設計し、合成することに成功した。(図1,2,3)

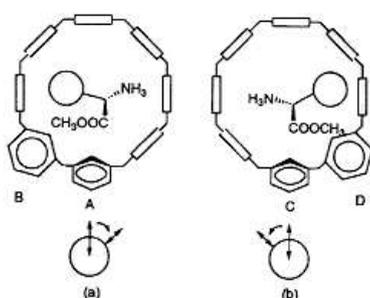


図1 光学活性アンモニウムイオンとの複合体形成によるキラル誘起

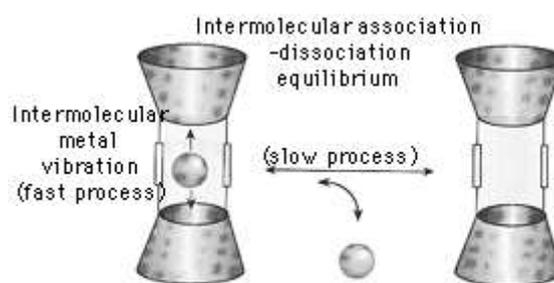


図2 金属イオンの分子内および分子間交換

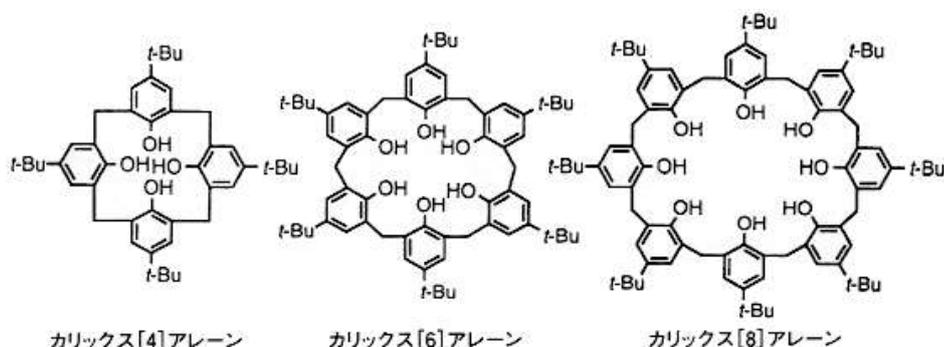


図3

成果展開可能なシーズ、用途等

- | | |
|---------------------|------------------|
| 1) 金属イオンの定性、定量分析、分離 | 2) 分子センサー |
| 3) 人工酵素 | 4) 各種クロマトグラフィ用材料 |

特許出願

- 1) アミノカリックスアレーンとその製造方法

特願：平 3-261218(平 3.9.12) 特開平 5-70413(平 5.3.23)

出願人：新技術事業団、大瀬戸 文夫

請求の概要：カリックスアレーン構造の底縁側がアミノ基置換されているカリックスアレーンとその製法。

2) 発蛍光性化合物

特 願：平 4-280674(平 4.9.26) 特開平 6-192224(平 6.7.12)

出 願 人：新技術事業団、青木 伊豆男

請求の概要：(ピリド-2-イル)アミノカルボニル基から成る分子骨格に発蛍光性原子団が結合した構造の発蛍光性原子団。

3) 1,3-オルタネート型カリックスアレーン誘導体

特 願：平 4-289360(平 4.10.3)

出 願 人：新技術事業団

請求の概要：ベンジルカテコールによる架橋を介して 1,3-オルタネート体が、固定された構造のカリックス(4)アレーン誘導体。

4) カリックスアレーンを用いる希土類金属の分離法

特 願：平 5-257732(平 5.9.21) 特開平 7-90412(平 7.4.4)

出 願 人：新技術事業団

請求の概要：カリックスアレーン構造の上縁側がスルホン酸基で置換されたカリックス(8)アレーンで希土類金属を沈殿析出、溶解させる希土類金属の分離法。

報告書他

- 1) F.Ohseto, H.Murakami, K.Araki and S.Shinkai: Substitution of OH with NH₂ in Calix(4)arenes: An Approach to the Synthesis of Aminocalixarenes, Tetrahedron Lett., Vol.33, No.9, p.1217-1220(1992)
- 2) T.Morozumi and S.Shinkai: Induced Circular Dichroism Detection of Chiral Ammonium Guests through Inclusion in Calix(n)arene Cavities, J.Chem.Soc., Chem.Comm., p.1219-1220(1994)
- 3) M.Takeshita and S.Shinkai: A Selective Fluorometric Sensing System for Guanidinium Ion in the Presence of Primary Ammonium Ions, Chem.Lett., p.1349-1352(1994)
- 4) T.Morozumi and S.Shinkai: A Novel "Reading-Out" System for Amino Acid Chirality with Induced Chirality in Water-soluble Calix(n)arenes, Chem.Lett., p.1515-1518(1994)
- 5) M. Takeshita, F. Inokuchi and S. Shinkai: C₃-Symmetrically-Capped Homotrioxacalix (3) arene. A Preorganized Host Molecule for Inclusion of Primary Ammonium Ions, Tetrahedron Lett., Vol.36, p.3341-3344(1995)
- 6) F.Ohseto and S.Shinkai: Syntheses of and Metal Cation Oscillation in Ionophoric Biscalix(4)arenes, J.Chem.Soc., Perkin Trans.2, p.1103-1109(1995)

〔研究者名〕大瀬戸 文夫、竹下 道範、諸角 達也

7. カリックスアレーン光応答システム

カリックスアレーン構造をベースとする光応答性認識システムおよび発光システムへの応用

研究成果の概要

- 1) カリックスアレーン構造に、外部刺激として光に対して ON-OFF 的に応答する受容部を導入することにより、ゲスト(例えば、金属イオン)の認識能を光学的に制御できる光応答性認識システムを確立した。
- 2) カリックスアレーン構造を利用して、希土類金属(ランタノイド)を包接し、且つ金属への外部からの励起光エネルギーが効率よく移動するように設計した発光量子効率のきわめて高い発光システムの構築に成功した。(図 1,2a,2b)

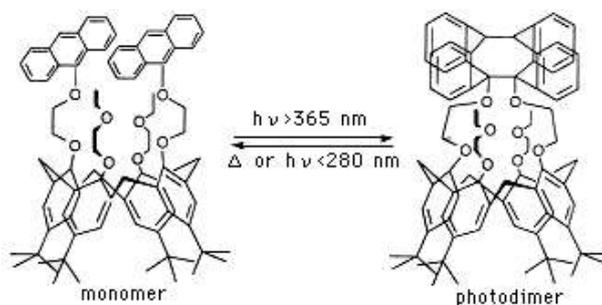


図1 アントラセンの光二重化によるキャビティの形成

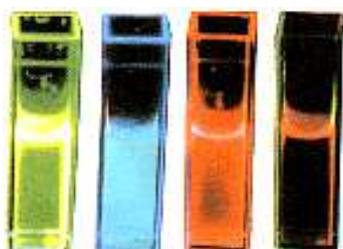


図2a カリックスアレーンに包接された金属原子から得られる発光体

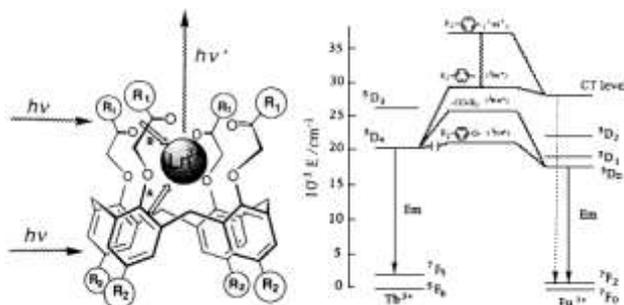


図2b ランタノイドイオンへのエネルギー移動過程

成果展開可能なシーズ、用途等

- 1) 光記録材料
- 2) 各種の発光素子

特許出願

- 1) カリックス(4)アレーン誘導体およびその希土類金属錯体
特願：平 4-213802(平 4.7.17) 特開平 6-33049(平 6.2.8)
出願人：新技術事業団、佐藤 成昭

請求の概要：カリックス(4)アレーンの底縁側に光吸収原子団、および希土類金属に対する配位結合サイトが存在するカリックス(4)アレーン誘導体とその希土類金属錯体。

2) カリックスアレーン誘導体を含有する光応答性組成物

特 願：平 4-270977(平 4.9.15) 特開平 6-95292(平 6.4.8)

出 願 人：新技術事業団

請求の概要：アントリルオキシエチル基で置換されたカリックス〔4〕アレーン、ナトリウム塩および可塑剤を含有する光応答性膜組成物。

3) 希土類金属発光性リガンド

特 願：平 6-22057(平 6.1.22)

出 願 人：新技術事業団、佐藤 成昭

請求の概要：リン原子が直接芳香族基に結合したホスホン酸構造を有する希土類金属発光性リガンド。

4) カリックスアレーン誘導体

特 願：未定(平 7.12.21)

出 願 人：新技術事業団、松本 仁志、小里 愛一郎

請求の概要：ランタノイドと錯体を形成するカリックスアレーン構造と、ポリオールの水素基と錯体を形成するボロン酸部位とを有するカリックスアレーン誘導体。

報告書他

- 1) G.Deng, T.Sakaki, Y.Kawahara and S.Shinkai: Light-Switched Ionophoric Calix(4)arenes Tetrahedron Lett., Vol.33, No.16, p.2163-2166(1992)
- 2) G.Deng, T.Sakaki, K.Nakashima and S.Shinkai: Light-Responsive Metal Encapsulation in Calix(4)arene, Chem.Lett., p.1287-1290(1992)
- 3) N.Sato and S.Shinkai: Energy-Transfer Luminescence of Lanthanide Ions Encapsulated in Sensitizer-Modified Calix(4)arenes, J.Chem.Soc., Perkin Trans.2, p.621-624(1993)
- 4) G.Deng, T.Sakaki and S.Shinkai: Light-Switched Chromophoric Device Designed from an Ionophoric Calixarene, J.Polym.Sci., Polym.Chem., Vol.31, p.1915-1919(1993)
- 5) N.Sato, M.Goto, S.Matsumoto and S.Shinkai: Lipophilic Phenylphosphonic Acid-Lanthanide Ion Complexes Which Show Efficient Energy-Transfer Luminescence, Tetrahedron Lett., Vol.34, No.30, p.4847-4851(1993)
- 6) H.Matsumoto and S.Shinkai: Energy-transfer Luminescence of Lanthanide Ions Encapsulated in Calix(4)arenes: Correlation between the Energy Level of Sensitizers and the Quantum Yield, Chem.Lett., p.901-904(1994)

〔研究者名〕 佐藤 成昭、 剛、松本 仁志

8. カリックスアレーン集合系

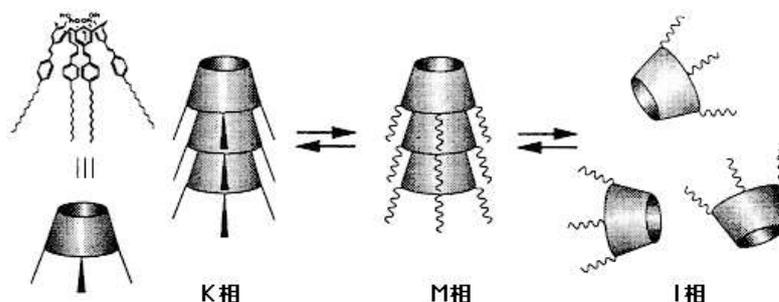
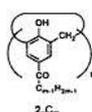
ゲル、液晶などカリックスアレーン集合体の構造解析とそれに基づく機能素子の開発

研究成果の概要

- 1) p-アシルカリックスアレーンが主として非極性溶媒に対するゲル化剤として作用する事を見出したことに基づき、このゲルのキャラクタライゼーションを行なうことにより、有機低分子ゲルの形成機構に関する多くの有用な知見が得られた。
- 2) シッフベース型カリックスアレーンに流動複屈折現象を示し液晶類似の性質を有するものを見出した。また、サーモトロピック液晶相を発現するコーン型カリックスアレーンを発見した。(図)

Organic fluids tested for galation by 2_4C_{12} ^a

Organic fluids	Room temperature (method A)	0°C (method B)
Toluene	S	G
Benzene	S	G
Carbon tetrachloride	S	G
Chloroform	S → P	P
Dichloromethane	S	S
Carbon disulfide	S → G	G
Hexane	S → G	G
Decane	S → G	G
Cyclohexane	S → G	G
Acetone	I	I
Ethyl acetate	S → P	P
Dioxane	S → P	P
Tetrahydrofuran	S	P
Methanol	I	I
Ethanol	I	I
Isopropanol	S → G	G
Butanol	S → G	G
Hexanol	S → G	G



^aS, soluble; P, precipitate formed; G, gel formed; I, insoluble.
^bThe gel was formed before benzene solvent was solidified.

図 液晶カリックスアレーンの相転移

成果展開可能なシーズ、用途等

- 1) ゲル化現象をベースとする新機能素材
(例:機能性有機ゲル、有機溶媒ゲル化剤)
- 2) 液晶または擬似液晶をベースとする新機能素材
(例:記憶素子、ディスプレイ、温度・圧力センサー)

特許出願

- 1) フェノール系鎖状オリゴマー

特 願：平 4-80448(平 4.3.2) 特開平 5-239437(平 5.9.17)

出 願 人：新技術事業団、青木 正義

請求の概要：特定構造のフェノール系鎖状オリゴマーから成る有機溶媒のゲル化剤。

- 2) 流動複屈折性を示すカリックスアレーン誘導体

特 願：平 5-29856(平 5.1.26) 特開平 5-271175(平 5.10.19)

出 願 人：新技術事業団、小森 隆

請求の概要：共役した2つの芳香環を含む特定構造のカリックスアレーン誘導体。

*特願平 4-37132(平 4.1.27)を基礎とする国内優先権主張の出願

3) カリックスアレーン誘導体/カルボン酸コンプレックス

特 願：平 5-86979(平 5.3.15) 特開平 6-271538(平 6.9.27)

出 願 人：新技術事業団、小森 隆

請求の概要：フェノール環がピリジンと共役的に結合した特定構造のカリックスアレーン誘導体とカルボン酸とのコンプレックス。

4) 液晶相を発現するカリックスアレーン誘導体

特 願：平 5-133931(平 5.5.11) 特開平 6-321883(平 6.11.22)

出 願 人：新技術事業団、小森 隆

請求の概要：-CH=N-を介して結合した2つの芳香環を含む特定構造のカリックス(4)アレーン誘導体。

報告書他

1) M.Aoki, K.Murata and S.Shinkai: Calixarene-Based Gelators of Organic Fluids

Chem.Lett., p.1715-1718(1991)

2) T.Komori and S.Shinkai: A New Class of Mesomorphic Materials Designed from Calix [4]

arenes, Chem.Lett., p.901-904(1992)

3) M.Aoki, K.Nakashima, H.Kawabata and S.Shinkai: Molecular Design and Characterization of New Calixarene-Based Gelators of Organic Fluids, J.Chem.Soc., Perkin Trans.2, p.347-354(1993)

4) T.Komori and S.Shinkai: Novel Columnar Liquid Crystals Designed from Cone-Shaped Calix [4] arenes. The Rigid Bowl is Essential for the Formation of the Liquid Crystal, Chem.Lett., p.1455-1458(1993)

〔研究者名〕 青木 正義、小森 隆

9. コレステロール集合系

コレステロールを構成単位とする集合系の構造解析と機能探究

研究成果の概要

コレステロール系化合物の集合体、特に有機溶媒下におけるゲルの性状観察や高次構造解析、さらに、ゾル-ゲル転移現象や単分子膜挙動に関する研究を通じて、分子集合化を支配する分子間相互作用に関する多くの有用な知見が得られ、幾つかの新しい機能素材としての途が開かれた。(図1,2)

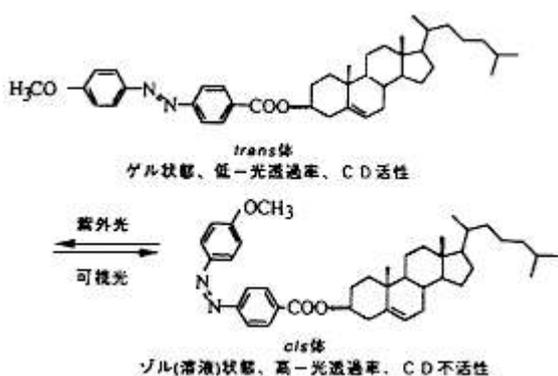


図1 アゾ化コレステロール誘導体のフォトクロミックな構造変化とゾル-ゲル転移挙動

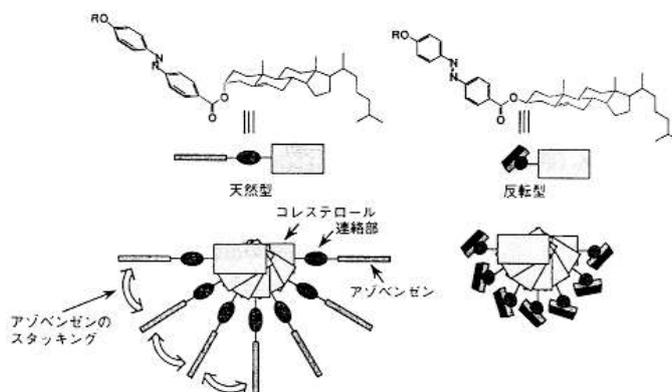


図2 コレステロール誘導体の螺旋状積層構造

成果展開可能なシーズ、用途等

- 1) スイッチング素子、表示素子、メモリー素子、糖センサー、ゲル化剤、液晶素材、など
- 2) 認識系と組み合わせた分子集合体

特許出願

- 1) 刺激応答性コレステロール系化合物

特願：平 4-80498(平 4.3.1) 特開平 5-247084(平 5.9.24)

出願人：新技術事業団、村田 一高、青木 正義

請求の概要：アゾベンゼン環を含有する特定構造のコレステロール系化合物。

- 2) クラウン環を有する刺激応答性コレステロール系化合物

特願：平 4-80499(平 4.3.1) 特開平 5-247085(平 5.9.24)

出願人：新技術事業団、村田 一高、青木 正義

請求の概要：クラウン環とアゾベンゼンを含有する特定構造のコレステロール系化合物。

- 3) 三進法デジタルメモリー素子

特願：平 4-257416(平 4.8.31) 特開平 6-84380(平 6.3.25)

出願人：新技術事業団、村田 一高

請求の概要：外部刺激に応じて特定波長における施光特性が可逆的に、正、零、負をとることができる物質を用いるメモリー素子。

4) 糖類の分離、分析に用いることができるコレステリックボロン酸

特 願：平 5-172149(平 5.6.19) 特開平 6-293792(平 6.10.21)

出 願 人：新技術事業団、小森 隆、青木 正義

請求の概要：コレステリックボロン酸/糖コンプレックスの溶解性などが糖によって異なることを利用して糖類の分離、分析を行なう。

*特願平 4-351632(平 4.12.8)を基礎とする国内優先権主張の出願

5) コレステリック系液晶組成物

特 願：平 5-340496(平 5.12.7) 特開平 6-228561(平 6.8.16)

出 願 人：新技術事業団、小森 隆、塩見 豊

請求の概要：糖類と芳香属ボロン酸化合物の複合体をコレステリック液晶中に存在させた液晶組成物。

*特願平 4-351636(平 4.12.8)を基礎とする国内優先権主張の出願

報告書他

- 1) K.Murata, M.Aoki, T.Nishi, A.Ikeda and S.Shinkai: New Cholesterol-Based Gelators with Light- and Metal-responsive Functions, J.Chem.Soc., Chem.Commun., p.1715-1718(1991)
- 2) K.Murata, M.Aoki and S.Shinkai: Sol-Gel Phase Transition of Switch-Functionalized Cholesterols as Detected by Circular Dichroism, Chem.Lett., p.739-742(1992)
- 3) T.D.James, K.Murata, T.Harada, K.Ueda and S.Shinkai: Chiral Discrimination of Monosaccharides through Gel Formation, Chem.Lett., p.273-276(1994)
- 4) 村田 一高、新海 征治「有機溶媒系の低分子ゲルの構造と機能性」化学,49 巻,p.68-69(1994)
- 5) K.Murata, M.Aoki, T.Suzuki, T.Harada, H.Kawabata, T.Komori, F.Ohseto, K.Ueda and S.Shinkai: Thermal and Light Control of the Sol-gel Phase Transition in Cholesterol-based Organic Gels. Novel Helical Aggregation Modes as Detected by Circular Dichroism and Electron Microscopic Observation, J.Am.Chem.Soc., Vol.116, p.6664-6676(1994)
- 6) H.Kawabata, K.Murata, T.Harada and S.Shinkai: Monolayer Formation Properties of Cholesterol-based Azobenzene Amphiphiles with the Natural and the Inverted C3 Configuration, Langmuir, Vol.11, p.623-636(1995)

〔研究者名〕川端 裕輔、村田 一高

10. 気相包接現象の解明

質量分析法(マスペクトロメトリー)を利用する気相における包接現象の解明

研究成果の概要

質量分析計を用いて気相状態におけるカリックスアレーンの性状およびその原子・分子との作用を測定することにより、生体内の認識過程で働く相互作用として注目されているカチオン-π相互作用に関する重要な知見が得られた。例えば、通常は検出困難なカチオン-π相互作用に基づく複合体形成を質量分析によって検出することができ、ベンゼンのπ電子雲がアルカリ金属イオンや有機カチオンと相互作用することを確認した。(図1,2a,2b)

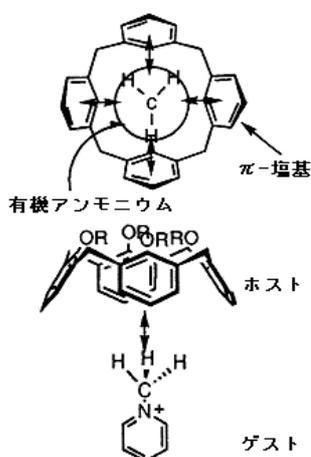


図1 “カチオン-π相互作用”によるカリックスアレーンと有機アンモニウムイオンの複合体形成

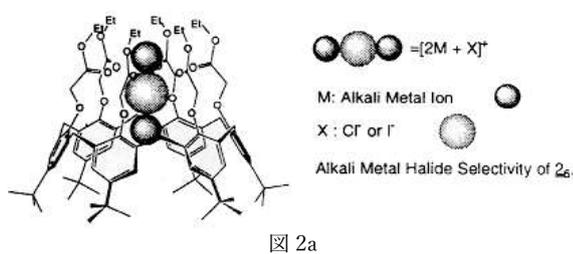


図2a

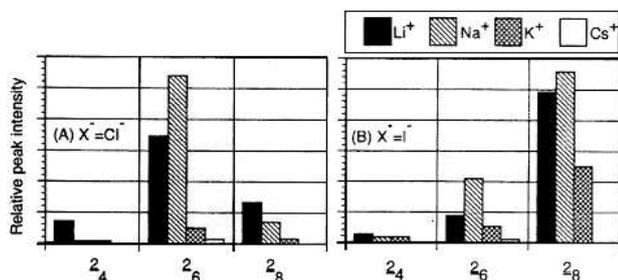


図2 マスペクトルにおける相対ピーク強度 $[2_n+2M+X]^+ / [2_n+n]^+$

成果展開可能なシーズ、用途等

- 1) 包接現象における相互作用の本質解明

特許出願

なし

報告書他

- 1) F.Inokuchi, Y.Shiomi, H.Kawabata, T.Sakaki and S.Shinkai: Alkali Metal Selectivity of Calix(n)aryl Acetates as Estimated by Mass Spectrometry: On the Relative Stability of the 2:1 Metal/Calix(n)arene Complex, Chem.Lett., p.1595-1598(1993)

- 2) F.Inokuchi, K.Araki and S.Shinkai: Facile Detection of Cation- π Interactions in Calix(n)Arenes by Mass Spectrometry, Chem.Lett., p.1383-1386(1994)
- 3) F.Inokuchi, Y.Miyahara, and S.Shinkai: "Cation- π Interactions" Detected by Mass Spectrometry: Selective Recognition of Alkali Metal Cations by a π -Basic Molecular Cavity, Angew.Chem.Int.Ed.Engl., Vol.34, p.1364-1366(1995)
- 4) F.Inokuchi and S.Shinkai: Do Calix(n)arenes Really Exist Discretely as a Monomer in Solution? Comments Based on Mass Spectrometry, J.Chem.Soc., Perkin Trans.2, in press

〔研究者名〕 井口 文明

11. 理論化学方法に基づく構造解析

コンピュータを用いる理論化学計算法に基づくカリックスアレーンおよびその他の分子の構造解析

研究成果の概要

理論化学計算法(MM3 など)に基づきカリックスアレーン類、ボロン酸誘導体、コレステリック化合物等の構造解析を行ない、実測データ(NMR スペクトルなど)と対比させることにより「化学認識システム」構築の基礎となるホスト化合物の特徴に関する多くの有益な知見が得られた。

- 1) 安定構造を明らかにすることにより、反応部位/「キャビティ(空孔)」の大きさ、各官能基の空間位置や相互距離等が判明した。
- 2) 分子内に作用する種々の力やその関係が明確になった。
- 3) 包接や複合体形成にともなう構造変化についての定量的な情報が得られた。
- 4) 反応場としての各ホスト化合物の電子状態やその変化についての評価が可能になった。

(図)

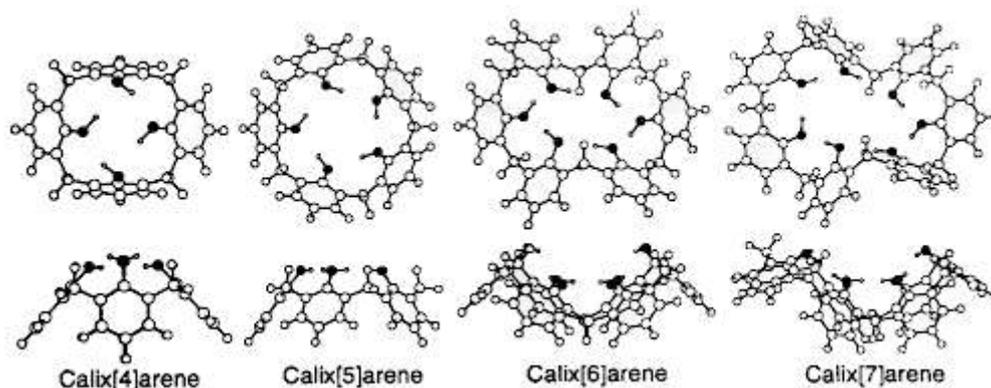


図 カリックスアレーンの最安定構造

成果展開可能なシーズ、用途等

- 1) 認識素子の分子設計情報

特許出願

なし

報告書他

- 1) T.Harada, J.M.Rudzinski and S.Shinkai: Relative Stabilities of Tetramethoxycalix [4] arenes: Combined NMR and Molecular Mechanics Studies, J.Chem.Soc., Perkin Trans.2, p.2109-2115(1992)
- 2) T.Harada, J.M.Rudzinski, E.Osawa and S.Shinkai: Computational Studies of Calix [4]

arene Homologs: Influence of 5,11,17,23- and 25,26,27,28-Substituents on the Relative Stability of Four Conformers, *Tetrahedron*, Vol.49, No.27, p.5941-5954(1993)

- 3) T.Harada, F.Ohseto and S.Shinkai: Combined NMR Spectroscopy and Molecular Mechanics Studies of OH-Depleted Calix [4] arenes: On the Influence of OH Groups on the Relative Stability of Calix [4] arene Conformers, *Tetrahedron*, Vol.50, p.13377-13394(1994)
- 4) T.Harada and S.Shinkai: Combined NMR Spectroscopy and Molecular Mechanics Studies on the Stable Structures of Calix [n] arenes, *J.Chem.Soc., Perkin Trans.2*, in press

〔研究者名〕 原田 孝昭