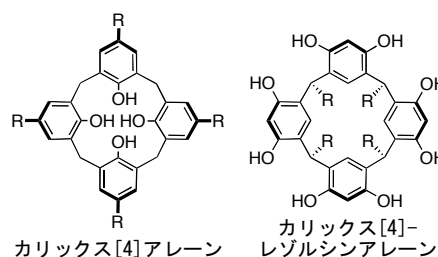


ディビジョン番号	8
ディビジョン名	生体機能関連化学・バイオテクノロジー

大項目	1. 生体機能関連化学
中項目	1-20. 分子認識、ホストゲスト化学
小項目	1-20-4. カリックスアレーン

概要（200字以内）

シクロデキストリンやクラウンエーテルに比べ後発であるが、ここ20年盛んに研究されているホスト分子として、カリックスアレーンとカリックスレゾルシンアレーンが挙げられる。本ホスト分子は、その酸素原子部位や芳香環部位がイオンや有機分子との相互作用に関与できるため、様々なゲスト分子と包接錯体を形成し、



高い分子認識能を発現する。また、ねらいとする機能に応じて合目的に様々な修飾を行える特徴をもつ。近年、それら誘導体を用いて、遺伝子送達や分子カプセルへの展開が精力的に行われている。本ホスト分子は、生命科学やナノ材料科学を支える基盤分子の1つになるであろう。

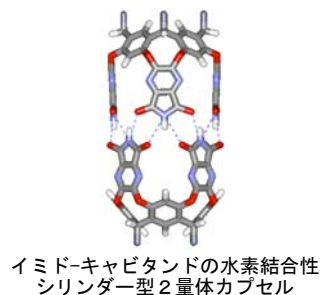
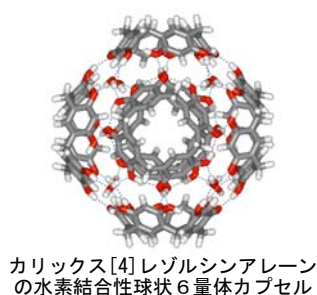
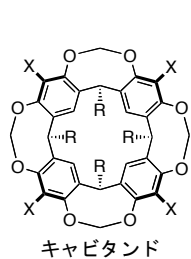
現状と最前線

カリックスアレーンは、ラテン語の杯を意味する Calix から命名されたホスト分子で、*p*-置換フェノールとホルムアルデヒドとの縮合によって合成される。その構成単位の数によってカリックス[n]アレーンと表記され、*n* = 4, 6, 8 が知られている。カリックスアレーンは高いイオン・分子認識能を示す。例えば、スルホネート置換基を有するカリックス[6]アレーンは、ウラニルイオン(UO₂²⁺)に対して高い選択性で錯形成する。*t*-ブチル基を有するカリックス[8]アレーンは、フラーレン C₆₀ と選択的に錯形成し、C₆₀ の精製に利用できる。カリックス[4]アレーンの2つの水酸基をオリゴエチレングリコールで架橋しクラウンエーテル様の構造を付与したカリックスクラウンは、クラウンエーテル部位の変形がカリックスアレーン骨格によって抑制されているため厳密な高イオン選択性を発現する。トリエチレングリコールで架橋した誘導体は、Na イオンに対して K イオンよりも 10 万倍もの大きさの親和性を示し、イオン認識センサーとして有用である。また、光学活性分子の識別を色調変化で捉えるセンサー機能を有するカリックスアレーン誘導体も開発されている。

フェノール骨格の代わりに、レゾルシノールと種々のアルデヒドとの縮合によって得られるホスト分子をカリックス[4]レゾルシンアレーンという。カリックスアレーンは下腕(閉口部)に水酸基を配置するのに対し、カリックスレゾルシンアレーンは上腕(開口部)に8つの水酸基を有することが特徴である。カリックスレゾルシンアレーンは、4組の水酸基対とパイ塩基性の高い4枚のジアルキルジヒドロキシベンゼンを有するため、多点水素結合と CH-π 相互作用の協同効果によって、糖類やアミノ酸を高選択的に分子認識捕捉する。

カリックスレゾルシンアレーンの8つの水酸基にオリゴ糖を導入した糖クラスターは、水中でリン酸イオンとの水素結合を介して会合凝集し、さらに、プラスミドDNAの場合には密な充填を経てサイズが約50 nmに規制されたウイルス様の複合体(グリコウイルス)を形成する。このカリックスレゾルシンアレーン糖クラスターは、ジーンデリバリーにおける遺伝子キャリアとして展開が期待される。

カリックスレゾルシンアレーンの水酸基をメチレン鎖などで架橋して配座固定したキャビタンドもゲスト分子を包接する。そして、リンカーを介してキャビタンドを2分子結合させると、カルセランドとよばれる分子カプセルが形成される。カルセランドは、ゲスト分子を外界から遮断して孤立させることができるため、シクロブタジエンやベンザインなど不安定化学種を単離検出できる。近年、共有結合に代わって、水素結合や配位結合による分子自己集合に基づく超分子化学的手法により、分子間相互作用部位を導入したキャビタンドの分子集合カプセルの研究が盛んに行われている。カリックスレゾルシンアレーン自身も球状6量体カプセルへ自己集合する。分子集合カプセルは、不安定化学種の単離検出や触媒機能を示すものに加え、ゲスト包接に基づく新たな立体異性体の出現(配向異性体、配置異性体など)によって有機物理化学的新概念が生まれ、分子メモリや分子スイッチなど分子デバイスへの展開が期待される。



将来予測と方向性

・5年後までに解決・実現が望まれる課題

カリックスアレーンとカリックスレゾルシンアレーン、ならびに、それら誘導体を基盤分子とするナノ材料科学やバイオナノテクノロジーへの展開と貢献

- ・分子間相互作用の本質的解明・高性能イオン認識/分子認識センサーの実用化
- ・物質分離剤の実用化・分子触媒への展開・不安定化学種の単離や安定化

・10年後までに解決・実現が望まれる課題

- ・ジーンデリバリーへの展開と実現・ドラッグデリバリーへの展開と実現
- ・分子メモリや分子スイッチなど分子デバイスへの展開

キーワード

カリックスアレーン・ホスト-ゲスト化学・超分子科学・分子認識・包接

(執筆: 静岡大理 小林 健二)