

「単一分子・原子レベルの反応制御」
平成9年度採択研究代表者

藤田 誠

(名古屋大学大学院工学研究科 教授)

「遷移金属を活用した自己組織性精密分子システム」

1. 研究実施の概要

分子をうまく設計すると、分子同士が安定な状態を求め、みずから組み合わさって高次構造をつくりだし、新しい機能を発現させることができる。本研究はこのようなくみに着目して、分子が自然に集まる現象を解明し、設計し、そして実際にそのような分子の集合体を自発的に構築することで、分子や物質を組み立てる全く新しい原理を確立していこうとするものである。生体系がこのような分子集合の駆動力に水素結合を巧みに利用しているのに対して、本研究では、配位結合を駆動力とする点を特徴としている。すなわち、適度な結合力と明確な方向性を持つ配位結合を駆動力として精密な分子集合体を自発的かつ定量的につくることができる。このような観点から、これまでに、大環状構造、連結環状構造、かご構造、カプセル構造、チューブ構造等のさまざまな特異的な巨大構造体の自己集合を達成してきた。いずれも既存の化学合成では極めてつくりにくい構造体である。また、これらの構造体の多くが、その形状を反映した特異空間を骨格内部に有することから、分子内部空間における孤立空間の化学を展開し、不安定分子の安定化や特異的な物質変換を達成した。このように、本研究は人工系での分子集合を次世代の分子・物質構築としてとらえ、その体系化を目指すものである。長期展望として、このような着想の展開により、有機化学と無機化学、さらには自然科学の分野を超えた新しい領域をつくることを目標とする。

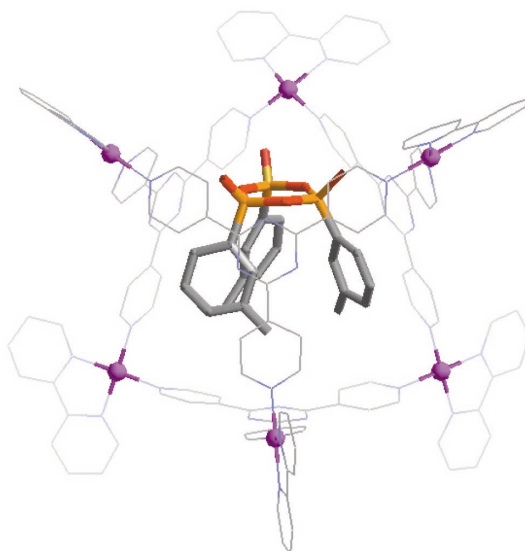
2. 研究実施内容

本研究は、遷移金属への有機分子の配位を駆動力として、既存の合成手法の到達限界を超える大きさを持った機能性分子構造を精密、高効率、かつ自発的に組織化させ、このことをもって物質創製の新しい原理と手法を示すことを目的として展開してきた。以下に、平成11年度の成果を項目別に報告する。

- ・ インターロック化合物の合成 - 複雑さへの挑戦： 既存のいかなる方法でもつくりえない複雑な化合物を我々独自の概念と手法でつくりあげることは、本プロジェクトの「物質構築の新概念」を示す上で重要である。このような化合物群として、我々はインターロック化合物に着目した。あくまで、成分とな

る簡単な分子から、単にまぜるだけで自発的かつ定量的に目的構造をつくることを目指し、このような例として、二重ロックカテナン、三次元インターロックかご型化合物、およびヘリカル不斉を有するカテナンの自己集合に成功した。

- ・ 孤立空間の化学 - 新しい現象（反応や性質）の探索： 本プロジェクト研究では、二次元または三次元に閉じた巨大構造を構築するとともに、得られた巨大分子の内部空間を利用した孤立空間の化学を展開してきた。昨年度はその内部空間異常反応ともいえる反応に遭遇した。例えば、Pd（Ⅱ）触媒による再酸化剤なしでのWacker型酸素酸化反応やFe（Ⅲ）/H₂O₂系によるC=C結合の酸化解裂を達成した。また、シラノールの重縮合反応では、活性OH基を3つ残した環状3量体が錯体内で定量的に"Ship-in-a-bottle"合成できること、錯体内では酸性条件下でも極めて安定であることを明らかにした（図）。



図．自己集合性かご型錯体の内部でShip-in-a-bottle合成されたシロキサン三量体（X線結晶構造）

- ・ 分子パネリング - 特異空間の設計： 前述の通り、巨大な分子空間を利用して、さまざまな特異反応や特異物性（安定化性）を引き出すことに成功した。このような研究の展開として、空間そのものを特異形状として、その形状ならではの特異反応や特異物性の発現を目指した。例えば、チューブ構造やカプセル構造、ボウル構造等の空間設計を行い、その形状ならではの機能を探索した。一方、このような研究を「分子パネリング」という概念に一般化した。成分としてパネル状の分子を設計し、これを張り合わせることで巨大な多面体構造を自己集合させることを試みた。さまざまな正三角形分子パネルから、それぞれ全く異なる形状・性質の多面体が自己集合することを明らかにした。

- ・ 動的集合体： 分子集合に関する研究では、これまで熱力学的な最安定構造が一義的に生成する系が扱われてきた。熱力学平衡下で多成分混合物が生じる系も、外部の情報や刺激に対応して平衡組成を任意の一成分に寄せることができるなら、混合物は必要な時に好きな成分を取り出すことができる「動的分子集合体」と呼ぶことができる。11年度は、骨格変換を伴いながら、異なる三次元かご構造が基質の形状にあわせて高い選択性で作りわけされる系を、AB₂型三座配位子を用いることで達成した。
- ・ 固体化学への展開： これまでに、M₄L₄型正方形分子の構造を発散させた二次元格子構造をこれまでに構築している。11年度はこの構造を20 x 20 二次元格子にまで拡張した。この錯体には10x20 の細孔が存在し、種々の芳香族化合物を単位格子あたり4-5分子包接した。この細孔構造は予想とは反対に驚くべきほど安定で、格子内のゲストを真空加熱により除去したのちも結晶構造解析が可能であった。
- ・ 分子集合体の質量分析 - 新手法の開発： 山口グループの勢力的な研究により、従来は分析不可能であった質量数数千以上の錯体の質量分析が容易に行えるようになった。代表的成果はCold Spray法およびIce Spray法と呼ばれる試料やイオン化条件を低温にて行うエレクトロスプレー分析の新手法の開発である。また、エレクトロスプレー質量分析の高分解能測定にもはじめて成功した。

3. 主な研究成果の発表 (論文発表)

N. Takeda, K. Umemoto, K. Yamaguchi, M. Fujita, A nanometre-sized hexahedral coordination capsule assembled from 24 components, *Nature*, 398, 794-796 (1999).

M. Fujita, N. Fujita, K. Ogura, K. Yamaguchi, Spontaneous assembling of ten small components into a three-dimensionally interlocked compound consisting of the same two cage frameworks, *Nature*, 400, 52-55 (1999).

S. Hiraoka, M. Fujita, Guest-Selected Formation of Pd(II)-Linked Cages from a Dynamic Receptor Library, *J. Am. Chem. Soc.*, 121, 10239-10240 (1999).

M. Aoyagi, K. Biradha, M. Fujita, Quantitative Formation of Coordination Nanotubes Templated by Rod-like Guests, *J. Am. Chem. Soc.*, 121, 7457-7458 (1999).

M. Aoyagi, K. Biradha, M. Fujita, Pd(II)- and Pt(II)-linked Tetranuclear Complexes as Assembling Units for Higher Ordered Structures, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 72, 2603-2606 (1999).

F. Ibukuro, M. Fujita, K. Yamaguchi, J.-P. Sauvage, Quantitative and Spontaneous Formation of a Doubly Interlocking [2]Catenane using Copper(I) and Palladium(II) as Templating and Assembling Centers, *J. Am. Chem. Soc.*, 121, 11014-11015 (1999).

K. Kasai, M. Aoyagi, M. Fujita, Flexible Coordination Networks with Fluorinated

Backbones. Remarkable Ability for Induced-Fit Enclathration of Organic Molecules, *J. Am. Chem. Soc.*, 122, 2140-2141 (2000).

K. Biradha, M. Aoyagi, M. Fujita, Coordination Polytubes with the Affinity for Guest Inclusion, *J. Am. Chem. Soc.*, 122, 2397-2398 (2000).

S.-Y. Yu, T. Kusukawa, K. Biradha, M. Fujita, Hydrophobic Assembling of a Coordination Nanobowl into a Dimeric Capsule which Can Accommodate up to Six Large Organic Molecules, *J. Am. Chem. Soc.*, 122, 2665 (2000).

K. Biradha, M. Fujita, Encapsulation of Two Types of Chloroform Dimers in the Cavities of a Coordination Polymer, *Chem. Lett.*, 2000, 350-351.

K. Biradha, M. Fujita, "Molecular Self-assemblies Through Coordination: Macrocycles, Catenanes, Cages, and Tubes", *Advances in Supramolecular Chemistry*, Volume 6, Pages 1-39.