

有機ゼオライト触媒を用いる反応制御

研究代表者 九大有機基礎センター 教授 青山 安宏
(現 京大 工学研究科)

共同研究者 名工大 工学部 教授 増田 秀樹

[ポスター発表]

- 1) 有機ゼオライト:水素結合ネットワークの限界 出羽毅久[○]、遠藤健、青山安宏
- 2) 水素結合多孔体:水素結合ネットワークの限界を越えて 田中敏弘[○]、遠藤健、青山安宏
- 3) ルイス酸を固定した有機ゼオライト 出羽毅久[○]、沢木智也、青山安宏
- 4) 希土類を固定した有機ゼオライト 斉木利幸[○]、出羽毅久、青山安宏
- 5) 遷移金属を固定した有機ゼオライト 遠藤健[○]、原田倫典、浦田稔、青山安宏
- 6) 水素結合を利用した分子配列制御:ポルフィリンカラムの構築 田中敏弘[○]、遠藤健、青山安宏
- 7) 金属配位を利用した配列制御:アキラル分子のキラル・螺旋配列 遠藤健[○]、槐原隆義、青山安宏
- 8) 糖鎖クラスターと細胞認識 藤本和久[○]、青山安宏
- 9) アルギニン含有パラジウム(II)二元錯体と水素結合性ジアニオンの示すらせん構造と溶液中における形成過程 増田秀樹[○]、大畑奈弓、山内脩、青山安宏
- 10) 三重水素結合により集積化したピウレタートービグアニダト錯体系の軸配位子による次元性コントロール 増田秀樹[○]、梶田義雄、北村英樹、小澤智宏、実川浩一郎、青山安宏



Manipulation of Synthetic Reactions by Using Organic Zeolites

Yasuhiro Aoyama
Professor, Kyoto University

An ultimate goal in heterogeneous catalytic systems is the use of high-performance recoverable/reusable microporous solid catalysts in water as a medium. Lanthanum-networked metal-organic zeolites are stable against water and are capable of Michaelis-Menten type substrate-binding and bifunctional activation thereof via acid-base cooperation, and hence bears what are characteristic of the enzymatic catalysis. Such basic C-C bond-forming reactions as Aldol and Michael can thereby be catalyzed effectively in water by using solid catalysts. These results may be taken as a guide to the construction of a new type of waste-free catalytic systems.

有機ゼオライト触媒を用いる反応制御

青山 宏

京都大学大学院工学研究科 教授

1. 研究経過

固体触媒のメリットの一つは回収・再利用の容易さであろう。ゼオライトのように内孔が存在する場合には酵素作用にも類似した基質取込みの利点加わる。このような多孔質の固体触媒（有機ゼオライト）を有機骨格をベースに構築できれば、その意義は計り知れない。有機物は形やサイズ、相互作用のトポロジーにおいて多様であり、また、可溶性の有機（錯体、有機金属）触媒は数多く知られているからである。この意味では、有機ゼオライト触媒は既存の可溶性（均一系）触媒の多孔質不溶化（不均一化）であると言えるかもしれない。問題は有機ネットワークでゼオライトのような空孔を維持できるかどうかである。我々は水素結合ネットワークを有する固体ホストの格子包接現象から出発した。化学量論的なゲストのとりこみ（吸着）は起こるが、ゲスト不在下では空孔は維持できない。種々の検討の結果、これは有機ゼオライトにとっては致命的であることが明らかになってきた。たとえ空孔内で反応が起こっても、生成物の離脱が遅く、従って、触媒再生（ターンオーバー）が妥当な速度で進行しないからである。空孔が維持できる強固な（robust）水素結合ネットワークの構築はその後引き続き重要な研究課題として残ったが、最近、水素結合多孔体の完全証明に世界で始めて成功した。

より強固なネットワーク形成は金属配位を用いれば実現できるであろう。有機ゾル・ゲル法とでも言える簡便法で有機ポリオールを金属アルコキシドなどで処理すると水素結合（O-H...O-H）が金属配位（O...Mⁿ⁺...O）で置き換わった不溶性・非晶質の金属有機ネットワークが定量的に得られる。これはゲストの吸脱着に際して相変化を伴わない真の多孔体であることが吸着等温線や非表面積の測定などから確認できた。このような手法により、まず、Al³⁺、Ti⁴⁺、Zr⁴⁺などのルイス酸を有機ネットワークに固定したルイス酸多孔体を調整したところ、ゲスト（基質）の吸脱着ともに速やかに起こることが確認でき、また、ディールス・アルダー反応に対する効果を調べると、いずれも対応する均一系触媒を遥かに凌駕する活性を示した。触媒の回収・再利用も容易であり、また、有機生成物への触媒金属の漏れは全く認められない。かくて、ディールス・アルダーなどの典型的な合成反応が金属有機ゼオライトを固定層とした触媒カラムを用いることにより、フロー法で行うことが可能となった。原料をカラムに供給すれば生成物が流出（reactant-in/product-out）し、抽出などの後処理（workup）は不要である。次世代物質変換プロセスの開発に一石を投じる結果であろうと考えている。

この時点で2つの方向があった。一つは塩基触媒反応への展開である。他方は、より環境適合型の触媒への進化である。固体触媒といっても反応系は溶液を用いねばならない。この媒体として水を用いるのが究極の目標である。上記の金属配位ネットワークは水に対しては安定ではない。典型的なルイス酸金属であることを考えれば当然である。しかしながら、ネットワーク化により耐水性が顕著に向上していることも見逃せない事実であった。塩基触媒反応への展開には希土類の La³⁺を用いた。ランタンはルイス酸性が弱いために配位子の塩基性が保存され、塩基触媒として機能することが知られている。La³⁺を固定した希土類多孔体はアルドール縮合やマイケル付加反応に対して顕著な触媒効果を示した。一方、ランタンは弱いルイス酸で

あるが故に水中でもルイス酸性が維持できるユニークなメタルでもある。実際、この触媒反応は水中でも良好に進行することが明かとなった。アルドール縮合などの典型的なエノール経由の C-C 結合生成反応が水中で金属有機ゼオライトを固体触媒として用いて触媒的に、かつフロー法で、行えるのである。触媒機能の本質は、ランタンネットワークが水で壊れないこと、基質が水中から空孔に容易に取り込まれること、ランタン配位アニオンとランタンがそれぞれブレンステッド塩基、ルイス酸として機能し、協奏的に基質（ケトン）のエノール化を促進すること、エノール受容体としてアルデヒドを用いれば縮合が効率良く進むこと、生成物が反応基質と容易におきかわること、など、酵素触媒とも合い通じるところが多い。有機合成に常用される有用な反応を水中で固体触媒を用いて効率良く進行させることが有機ゼオライト触媒の目標の第一歩であるならば、それは達成されたものと考えられるであろう。

水は生体にとってはかけがえのない媒体であるが、これほど化学の分野、特に有機合成の分野で敬遠されてきた溶媒はない。水はそれ自体が強い極性を有し、極性官能基が水中では反応活性・相互作用活性を維持できないことが理由である。このため、強塩基や強酸を無水の有機溶媒中で使用するドライな有機化学が前世紀を通じ独自の進展を見せた。しかしながら、環境保全の立場からも、生体系への回帰の観点からも水を媒体とする物質変換や有機化学全般を見直す時期にさしかかっているのではないだろうか。我々は有機ゼオライトを多孔質酵素モデルとみなした触媒反応の開発とともに、水中でいかにして極性相互作用、特に水素結合を機能させるのかという基本問題に糖の関与する多点相互作用の観点からとりくみ、大環状骨格に固定された糖クラスターが水中で著しい水素結合能を有し、糖鎖レセプターを有する蛋白（レクチン）・ウイルス・細胞に糖特異的な認識能を発揮することを、関連した知見として、見い出している。多点相互作用においては、水は必ずしも水素結合の妨害者でも傍観者でもなく、むしろ促進者ですらありえることを明らかにした。

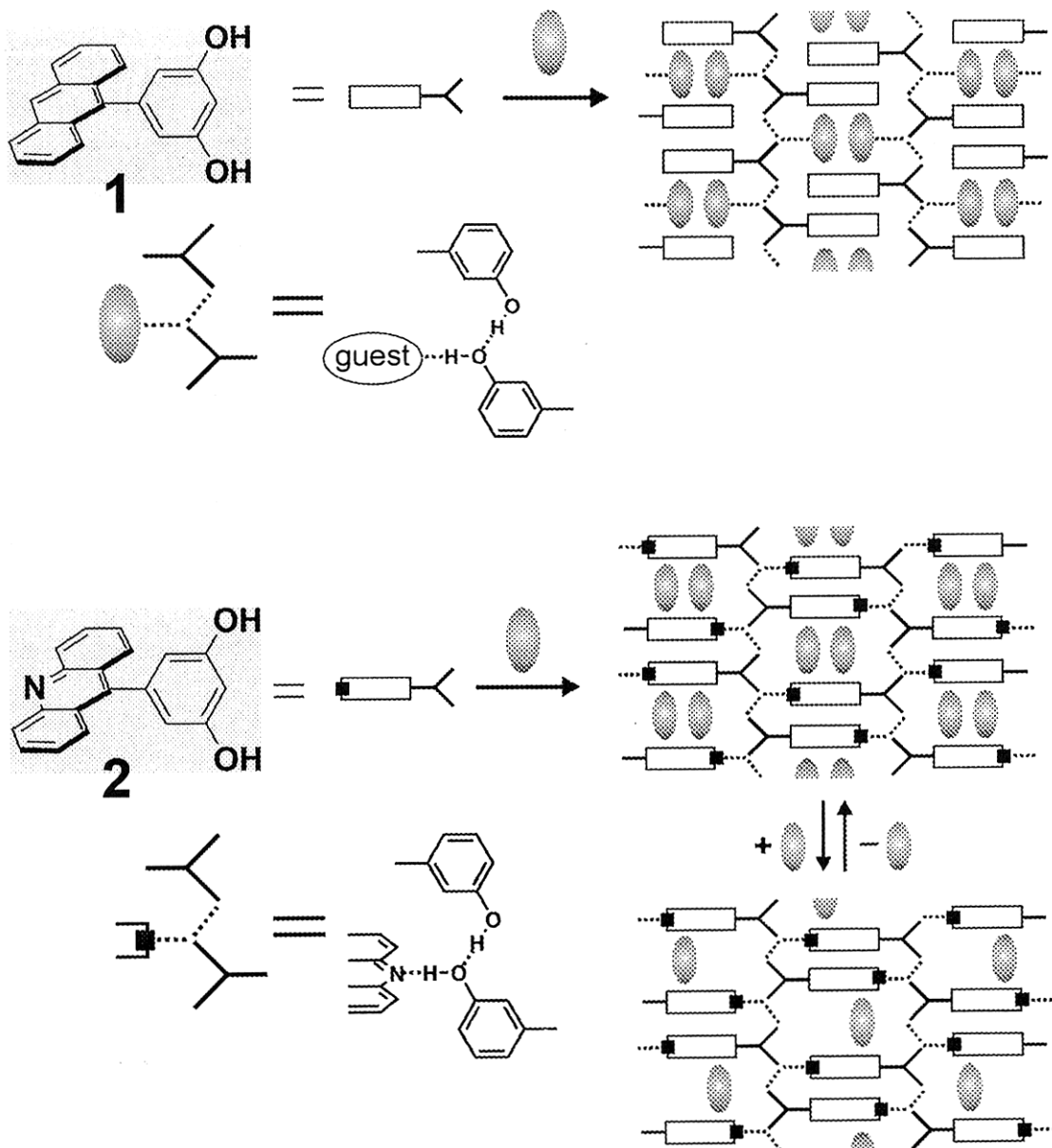
酸化・還元反応は酸・塩基触媒反応とともに有機化学反応の大きなカテゴリーである。特に、白金やパラジウムなど重金属の関与する触媒反応には工業的にも重要なものが多い。多くの場合、ゼロ価を含む低原子価状態の金属が触媒過程に関わっており、このようなソフトな金属中心をネットワークに固定するための手法を見い出さねばならず、そのためにはホスフィンなどの配位子を多価に固定した”キレート剤”が必要である。ここでは、カルボキシル基を持つホスフィンハードな金属である La^{3+} で集積したトリホスフィン誘導体がネットワーク化のキレート剤として有効であり、これにより、パラジウム、ロジウム、白金、ルテニウムなどの核とする重金属多孔体が得られることを明らかにすることができた。 Pt^{2+} 錯体の場合にはワッカー型のエチレンの酸化も起こるが、生じた Pt^0 の再酸化が良好な速度で進行せず、今後改善すべき課題となっている。

固体触媒の開発とともに機能性材料の設計にも努力を傾けた。特に、水素結合ネットワークを利用した芳香環積層カラムの構築は電子・電荷・励起エネルギー非局在化の観点から興味深い。水酸基間の水素結合 ($\text{O-H}\cdots\text{O-H}$) を利用した場合には余剰プロトンにゲスト分子が水素結合補足され、これがホスト分子の芳香環の間に挿入する形で取り込まれる結果、積層カラムの生成が阻害されるのが一般的な傾向であったが、大きなパイ共役面を有し、従ってスタッキング効果の大きなポルフィリンを用いることにより、意図的に結晶内にポルフィリン積層カラムを形成させることに成功した。また、アキラルなピリミジン誘導体と硝酸カドミウムからホモキラルならせん配位高分子が得られることを明らかにし、キラル物質を一切の不斉源が存在しない状況下で一方のエナンチオマーのみ高収率で得ることに成功した。

2. 研究成果

2. 1. 水素結合多孔体

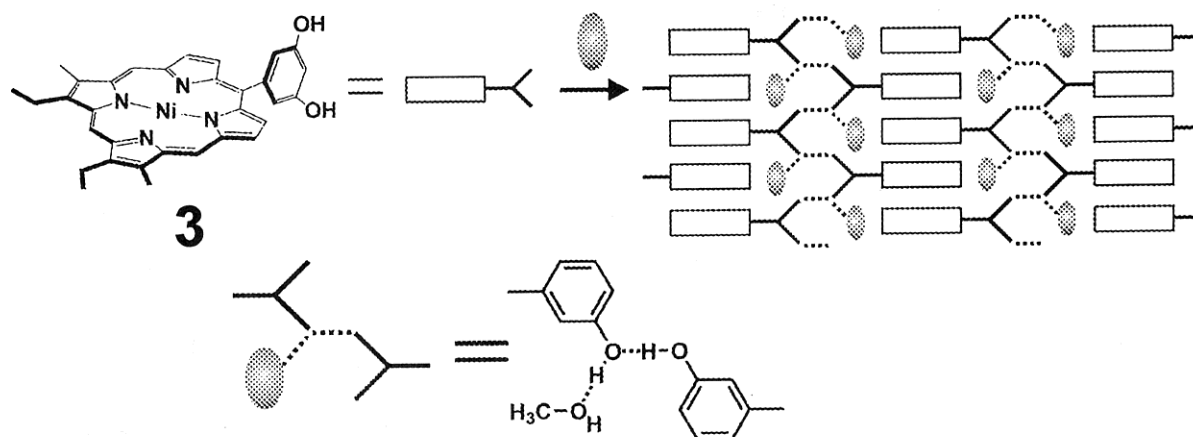
アントラセンのモノレゾルシン誘導体 (1) は水素結合 (O-H...O-H) に基づく 1次元鎖がからみあった偽 2次元シートを形成し、空孔には水素結合 (O-H...O-H...O=C) により 2分子のゲスト (ケトンなど) が取り込まれる。ゲストを除去すると空孔は崩壊する。これは水素結合性ホストの一般的な特徴であり、ゲストの吸脱着に応じて相転位が起こること意味している。熱力学的には相律で論じられるべき過程であり、その限りにおいては格子包接現象は例えば無機の反応、 $\text{CaO} + \text{CO}_2 = \text{CaCO}_3$ と同じである。炭酸カルシウムは酸化カルシウムとは全く別の化合物であり、そこには、「炭酸ガスを取り込んだ酸化カルシウム」というイメージは希薄である。もちろん、炭酸カルシウムから炭酸ガスが離脱するのは、平衡状態の高温条件下を除いて、容易ではない。同様に、水素結合性のホストからゲストが抜けることも容易ではなく、これこそが有機ゼオライトの克服すべき最大の問題である。



アントラセンの誘導体 (1) に対し、アクリジンのモノレゾルシン誘導体 (2) の場合には窒素原子が一種のゲストとなり、1次元鎖が架橋 (O-H...O-H...N) された強固な2次元シートが形成される。このネットワークは配位飽和であり、従って極性物質の存在下にも極めて選択的にベンゼンなどの非極性ゲスト2分子を包接する。このうち、1分子のベンゼンの脱着は相変化を伴わないことが X 線 (粉末、単結晶) 解析により明らかにされた。ベンゼン1分子に相当する空孔が維持されていること、すなわち真の多孔体が得られたことを意味しており、このことはベンゼン1分子の可逆的かつラングミュア型吸着等温線からも示された。従来、若干例で水素結合性のホストから相変化を伴うことなくゲスト分子が除かれることが示されているが、いずれも粉末 X 線の間接的な証拠に基づいている。ゲストの脱着が水素結合ネットワークの構造変化を伴わないことを単結晶構造解析と吸着等温線の完全セットで証明した世界最初の例である。

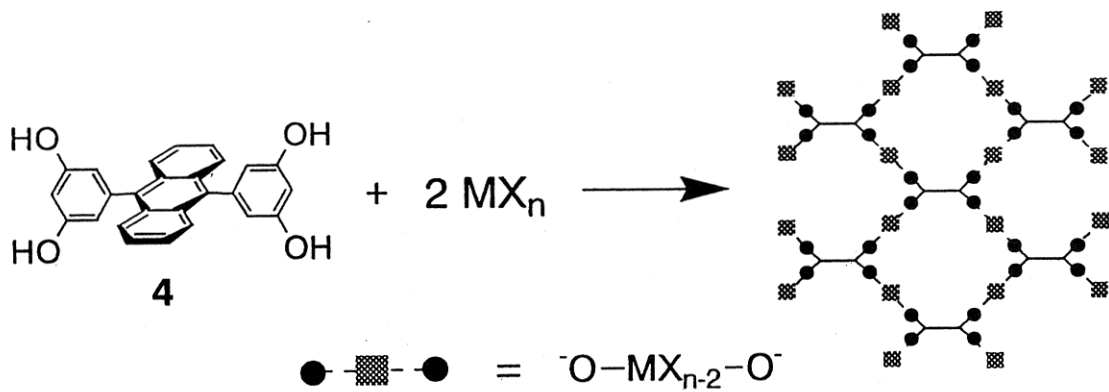
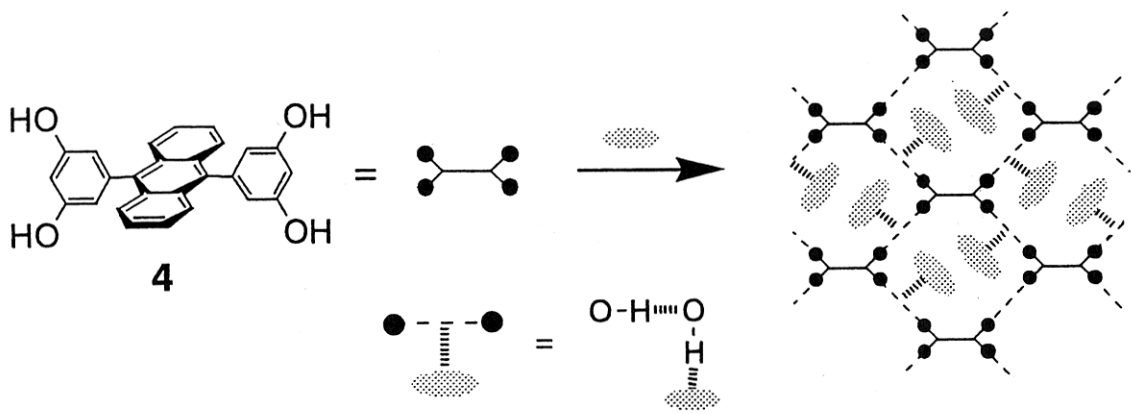
2. 2. 芳香環積層カラム

上にも示したとおり、スペーサーとしてのアントラセンやアクリジン環の間にはゲスト分子が入り込み、密な芳香環積層カラムの生成の障害となっている。ポルフィリンのモノレゾルシン誘導体 (3) は上と同様に水素結合1次元鎖がからみあった2次元シートを形成するが、この場合はポルフィリン環の積層カラム構造が得られる。ポルフィリンはアントラセンよりもスタッキング能力が強いこと、および、レゾルシン部位に近いβ位が未置換であり、積層状態で接近するポルフィリン環どおしの立体反発が避けられることがカラム構築の原因であろう。カラム内の面間距離は予言可能であり、電子・電荷・励起エネルギーの非局在化などに関連する芳香環積層カラムを結晶工学的な手法により設計した最初の例であると言える。

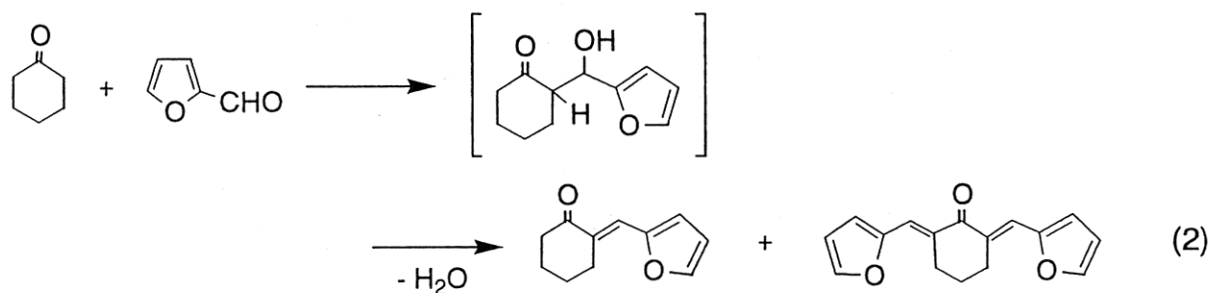
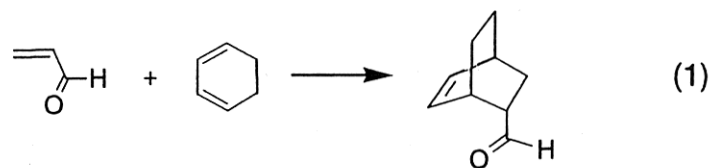


2. 3. ルイス酸を固定した有機ゼオライト

アントラセンのビスレゾルシン誘導体 (4) は水素結合2次元シートを形成し、生じた空孔には2分子のゲストが水素結合により取り込まれる。これに対し、ホスト4を THF 中で2分子の金属錯体 MX_n で処理すると、 $\text{O}\cdots\text{MX}_{n/2}\cdots\text{O}$ を架橋子とするネットワーク構造を有する 1 : 2 の付加体 $4^+ \cdot 2[\text{MX}_{n/2}]$ が得られ、これに応じて4分子の HX が脱離する。これにより、 $[\text{Al}(\text{CH}_3)_2]^+$ 、 $[\text{TiCl}(\text{O}^i\text{Pr})]^+$ 、 $[\text{Zr}(\text{O}^i\text{Bu})_2]^+$ などを固定化することができる。これらはいずれも不溶性・非晶質の固体であり、ジルコニウムの場合は約 0.7 nm の空孔サイズと約 200 m^2 の比表面積を有する多孔体である。アクロレインとシクロヘキサジエンとのディールス・



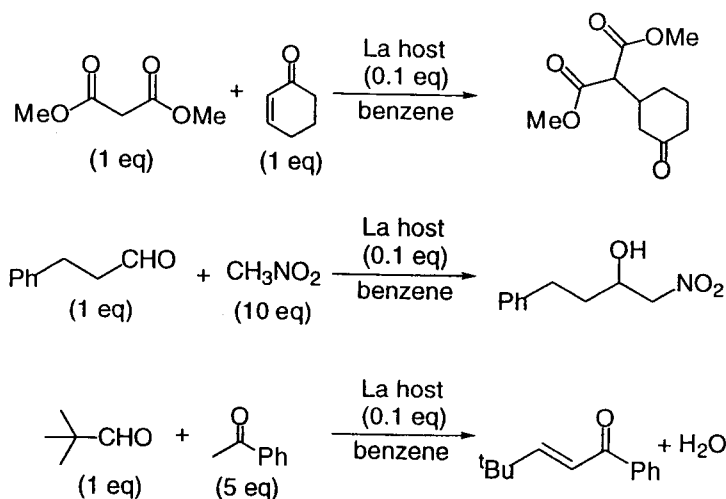
アルダー反応 (1式) はこれらの不溶性固体 (有機ゼオライト) によって著しく加速され、その程度は原料の可溶性ルイス酸である $\text{Zr}(\text{O}^t\text{Bu})_4$ に比べて約 200 倍高い。アクリル酸エステル ($\text{H}_2\text{C}=\text{CCO}_2\text{R}$) とジエンとの反応も加速されるが、その程度は R に大きく依存し、R = ^tBu においては殆ど加速効果はない。 $\text{H}_2\text{C}=\text{CCO}_2^t\text{Bu}$ は空孔に取り込まれないという別の知見から判断すれば、これらの結果は触媒反応が内空孔で起こっていることを強く示唆している。反応後、固体触媒は遠心分離やろ過により容易に回収され、再利用できる。その際、触媒の失活は殆ど見られない。また、有機生成物にはジルコニウムなどの金属は検出できない。

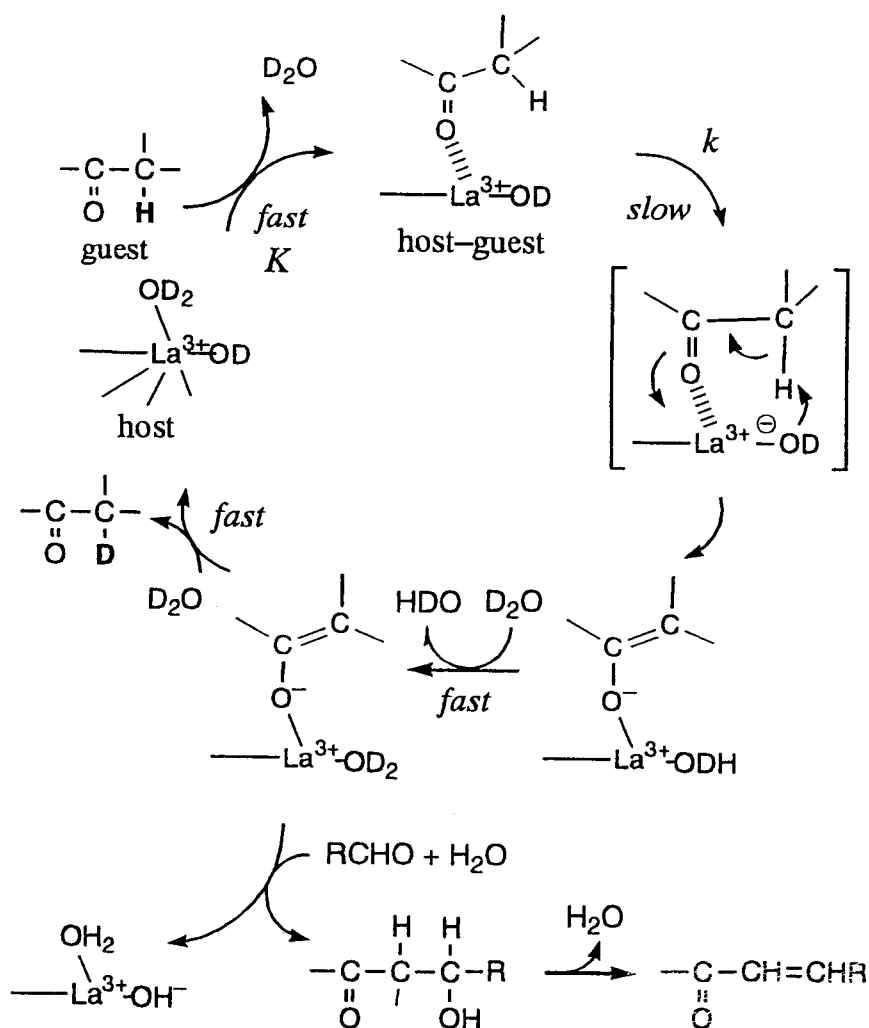


可溶性（均一系）の触媒ももちろん利点はあるが、生成物との分離は酸処理と抽出操作によって行われるのが普通である。これにより触媒は失活し、大量の含金属廃水と廃有機溶媒が生じる。固体触媒を用いればこのような操作は不要である。固体触媒をカラムに詰め、上部から原料混合物を供給すると下部から生成物が得られる。過剰のジエンを除けば純粋なディールス・アルダー生成物が得られ、触媒カラムは繰り返し使用可能である。省資源で無廃棄物、後処理（workup）の要らない触媒的物質変換法の確立に一步は近づけたのではないだろうか。

2. 4. 希土類ランタンを固定した有機ゼオライト

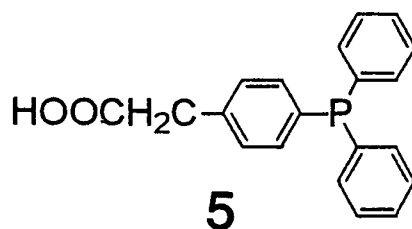
ホスト 4 を $\text{La}(\text{O}^i\text{Pr})_3$ で処理すると類似した多孔質のランタン錯体 $4^+ \cdot 2 [\text{La}(\text{OH})]^{2+} \cdot \text{THF}$ が得られる。このものは以下の反応に示すようにベンゼンを溶媒としたアルドール縮合やマイケル付加に対して良好な固体触媒となる。一方、このランタン触媒は水に対して安定であり、長時間水と接触させても THF が水で置き換わるだけで、 $4^+ \cdot 2 [\text{La}(\text{OH})]^{2+} \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ として安定に回収される。単純なランタンアルコキシドやフェノキシドが簡単に加水分解を受けるのに対し著しい対比をなすものであり、ネットワーク化という多点化が著しい安定化効果を発揮することを示している。シクロヘキサノンなどのケトンの水溶液に浸すと容易に最大 6 分子のケトンが空孔に取り込まれることから、ケトンの取込みは配位水との交換であることが示唆される。ケトンの水中濃度と取込み量の関係はラングミュアー型の飽和挙動を示す。重水を用いると基質のカルボニル基の α 位がマイケルス・メンテン式に従って容易に D 置換されることから、D 交換の機能としてはランタンホストがケトンを前段平衡で取り込み、ついで律速段階でエノール化を促進していることが明らかである。ケトン単独の場合にはアルドール縮合は起こらないが、エノール（エノレート）のより良好な受容体としてのアルデヒド（例えばフルフラールやベンズアルデヒド）存在下では触媒的なアルドール縮合（2 式）が進行する。基質の取込みに際しカルボニル基の赤外シフトが見られることから金属への配位は明瞭であり、鍵ステップとしてのエノール化が酸（ランタン金属）と塩基（配位アニオン）の共同効果に基づくものであると考えられる。これらの知見に基づき、反応機能として以下の触媒サイクルが妥当と考えられる。基質の取込み、酸塩基共同効果に基づく基質の活性化、基質／生成物交換による触媒サイクルの駆動など、形式的には酵素触媒と著しい類似性を有しており、酵素類似触媒としても興味深い。

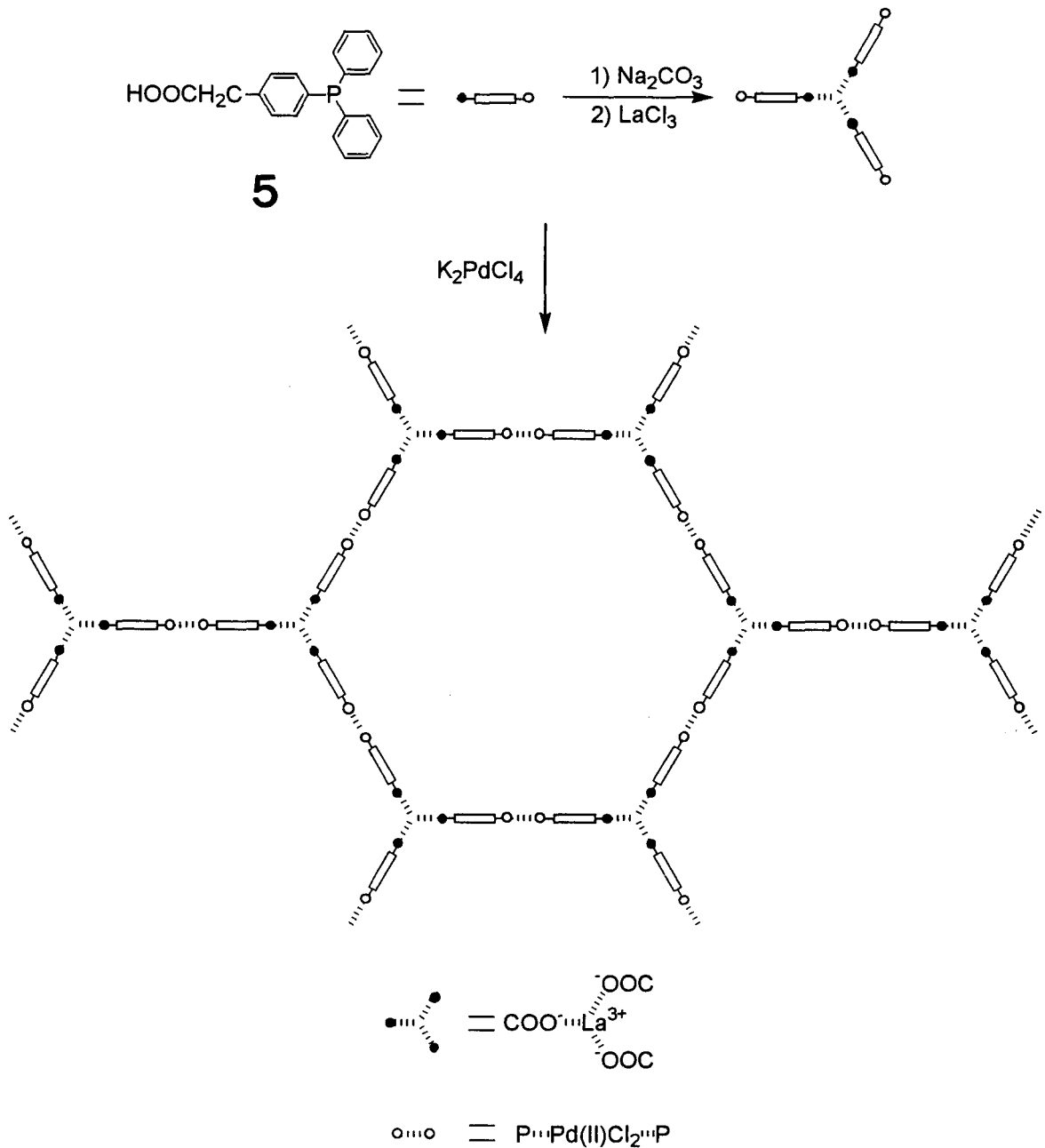




2. 5. 重金属を固定した有機ゼオライト

トリフェニルホスフィンのカルボン酸誘導体 (5) は解離 (カルボキシレート) 状態において La^{3+} により集積され、トリス (トリフェニルホスフィン) 誘導体を与える。このものをパラジウム、ルテニウム、ロジウム、白金などの2価の塩 (K_2PdCl_4 など) で処理すると $\text{P}\cdots[\text{MCl}_2]\cdots\text{P}$ でネットワーク化された複合体が定量的に得られる。これらは多孔体であり、アセトンなど1~2分子を可逆的に空孔に取り込む他、白金の場合にはエチレンを酸化しアセトアルデヒドを与える。生成した Pt^0 はネットワークから離脱することなく保持されるが、再酸化による Pt^{2+} の再生は速やかには起こらない。

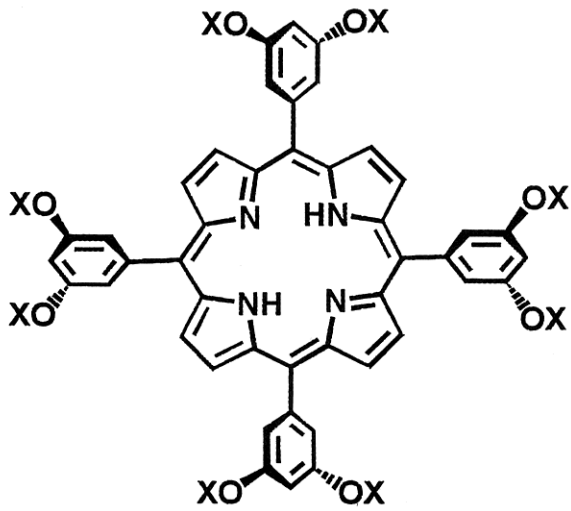




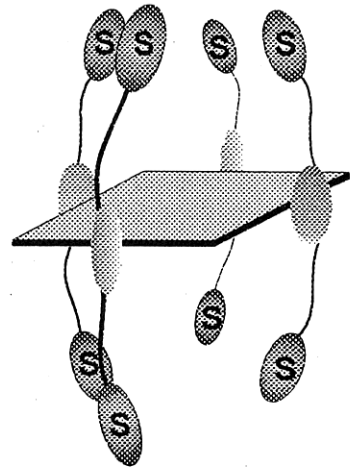
2. 6. 糖クラスターの多彩な相互作用

ポルフィリンやレゾルシン環状四量体を骨格とする糖クラスター（6、7）は極めて水溶性が高いにも関わらず、水中から容易に石英版などの極性表面に水素結合により吸着する。また、リン酸アニオンなどの多価アニオンと多点水素結合を形成し、凝集する。糖と塩という代表的な親水性物質が多点水素結合により結合し、水和殻を逃れ凝集するのである。生体系においては糖鎖と受容体（レセプター）との相互作用は往々にして多点であり、また、特異的である。例えばコンカナバリン A というレクチン（糖結合性の蛋白）はマンオース/グルコース特異的であり、ピーナツレクチンはガラクトース特異的である。インフルエンザウイルスがシアル酸という酸性糖鎖を標的に感染することや、肝細胞がガラクトースレセプターを持っていることも有名である。糖クラスターも同様の特異性を示し、糖鎖の末端が図に示すようにガラクトースである場合にはピーナツレクチンや肝細胞に強く、また、特異的に補足され、内包していたゲスト分子をこれら

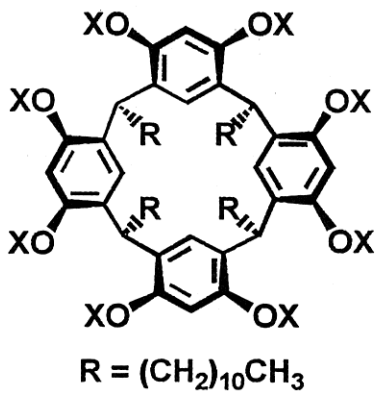
生体糖受容部位に運搬することができる。シアル酸を末端基とするクラスターがインフルエンザウイルスに強く結合し、前者の赤血球への吸着を阻害することも見い出されている。



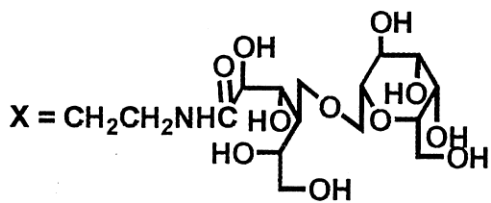
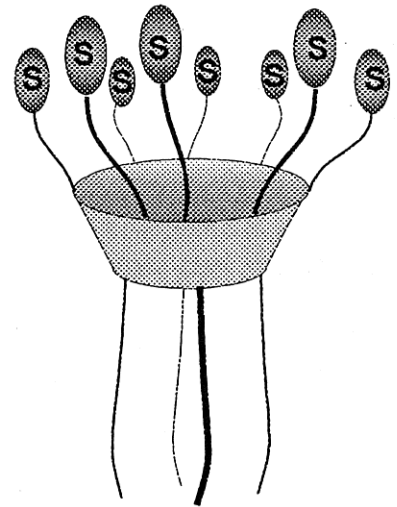
6



≡ Sugar



7



3. 重要論文等

3. 1. 重要論文

K. Endo, T. Sawaki, M. Koyanagi, K. Kobayashi, H. Masuda, Y. Aoyama, "Guest-Binding Properties of Organic Crystals Having an Extensive Hydrogen-Bonded Network: An Orthogonal Anthracene-Bis(resorcinol) Derivative as a Functional Organic Analog of Zeolites", *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 8341-8352.

Y. Aoyama, K. Endo, T. Anzai, Y. Yamaguchi, T. Sawaki, K. Kobayashi, N. Kanehisa, H. Hashimoto, Y. Kai, H. Masuda, "Crystal Engineering of Stacked Aromatic Columns. Three-Dimensional Control of the Alignment of Orthogonal Aromatic Triads and Guest Quinones via Self-Assembly of Hydrogen-Bonded Networks", *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *70*, 5562-5571.

K. Endo, T. Ezuhara, K. Koyanagi, H. Masuda, Y. Aoyama, "Functional Self-Assembly of Hydrogen-Bonded Networks. Construction of Aromatic Stacks and Columns and Cavity-Size Control via Flexible Intercalation of 1D Chains Having Orthogonal Aromatic Substituents", *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 4117-4122.

K. Endo, T. Koike, T. Sawaki, O. Hayashida, H. Masuda, Y. Aoyama, "Catalysis by Organic Solids. Stereoselective Diels-Alder Reactions Promoted by Microporous Molecular Crystals Having an Extensive Hydrogen-Bonded Network", *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 6676-6677.

T. Sawaki, K. Endo, K. Kobayashi, O. Hayashida, Y. Aoyama, "Catalysis by Organic Solids. Stereoselective Intramolecular Ene Reaction of Citronellal Promoted by Microporous Molecular Crystals Having an Extensive Hydrogen Bonded Network", *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1997**, *70*, 3075-3079.

K. Kobayashi, M. Koyanagi, K. Endo, H. Masuda, Y. Aoyama, "Self-Assembly of Porphyrin Arrays by Hydrogen Bonding in the Solid State. An Orthogonal Porphyrin-Resorcinol System", *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 417-424.

T. Sawaki, T. Dewa, Y. Aoyama, "Immobilization of Soluble Metal Complex with a Hydrogen-Bonded Organic Network as a Supporter. A Simple Route to Microporous Solid Lewis Acid Catalysts", *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 8539-8540.

T. Dewa, K. Endo, Y. Aoyama, "Dynamic Aspect of Lattice Inclusion Complexation Involving a Phase Change. Equilibrium, Kinetics, and Energetics of Guest-Binding to a Hydrogen-Bonded Flexible Organic Network", *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 8933-8940.

T. Ezuhara, K. Endo, Y. Aoyama, "Helical Coordination Polymers from Achiral Components in Crystals. Homochiral Crystallization, Homochiral Helic Winding in the Solid State, and Chirality Control by Seeding", *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 3279-3283.

T. Sawaki, Y. Aoyama, "Immobilization of a Soluble Metal Complex in an Organic Network. Remarkable Catalytic Performance of a Porous Dialkoxyzirconium Polyphenoxide as a Functional Organic Zeolite Analogue", *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 4793-4798.

T. Saiki, Y. Aoyama, "Incorporation of La^{3+} in an Organic Network. A Polyphenol-Derived Solid Brønsted-Base Catalyst", *Chem. Lett.* **1999**, 797-798.

O. Hayashida, M. Kato, K. Akagi, Y. Aoyama, "Interaction of Sugars and Anions in Water via Hydrogen Bonding. Chain-Length Dependent Agglutination of Oligosaccharide Clusters Induced by Multivalent Anion Binding", *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 11597-11598.

T. Tanaka, K. Endo, Y. Aoyama, "A Robust Two-Dimensional Hydrogen-Bonded Network. Reversible Guest Adsorption/Desorption without a Phase Change", *Chem. Lett.* **2000**, 1424-1425.

K. Fujimoto, T. Miyata, Y. Aoyama, "Saccharide-Directed Cell Recognition and Molecular Delivery Using

Macrocyclic Saccharide Clusters. Masking of Hydrophobicity to Enhance the Saccharide Specificity", *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 3558-3559.

K. Matsuura, K. Ariga, K. Endo, Y. Aoyama Y. Okahata, "Dynamic Analyses on Induced-Fit Gaseous Guest Binding to Organic Crystals Having Extensive Hydrogen-Bonded Network by a Quartz Crystal Microbalance", *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 1750-1756.

T. Dewa, T. Saiki, Y. Imai, K. Endo, Y.o Aoyama, "Lattice Inclusion Complexation in Water. Hydrogen Bonding in Selective Guest Binding and Catalysis", *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2000**, *73*, 2123 - 2127.

H. Kitamura, T. Ozawa, K. Jitsukawa, H. Masuda, Y. Aoyama, H. Einaga, "Syntheses Structures, and Properties of Tetrakis(μ -acetato)rhodium(II) Complexs with Axial Pyridine Nitrogen Donor Ligands with or without Assistanace of Hydrogen Bonds", *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 3294-3300.

D. S. Reddy, T. Dewa, K. Endo, Y. Aoyama,"Charge-Transfer Diamondoid Lattices: An Unprecedentedly Huge and Highly Catenating Diamondoid Network Arising from a Tetraphenol as a Tetrahedral Node and Benzoquinone as a Linear Spacer", *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2000**, *39*, 4266-4269.

T. Dewa, T. Saiki, Y. Aoyama, "Enolization and Aldol Reactions of Ketone with a La^{3+} -Immobilized Organic Solid in Water. A Microporous Enolase Mimic", *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *123*, 502 - 503.

T. Tanaka, K. Endo, Y. Aoyama, "Stacked Porphyrin Arrays from Hydrogen-Bonded Porphyrin-Resorcinol 1D Chains", *Bull. Chem.* in press.

3. 2. 重要特許

青山安宏、沢木智也、”多孔質有機金属複合体”

青山安宏、出羽毅久、”多孔質アポホスト複合体”

Y. Aoyama, T. Dewa, T. Sawaki, "Porous Organic Metal Composite"