

遷移金属を活用した自己組織性精密分子システム

藤田 誠

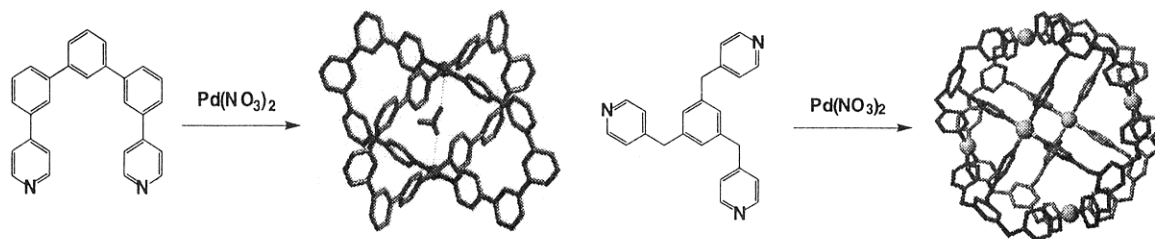
名古屋大学大学院工学研究科 教授

1. はじめに

ナノ構造の高効率構築手法として分子の自己集合が注目を集めている。我々は、適度な結合力と明確な方向性を持つ配位結合に着目し、配位結合を駆動力として精密な分子集合体が自発的かつ定量的に生成する系を研究してきた。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、多面体構造、チューブ構造等、既存の合成反応をいかに組み合わせてもつくりえない分子を自己集合のしくみを活用して組み立ててきた。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。以下に今年度の成果の概要を述べる。

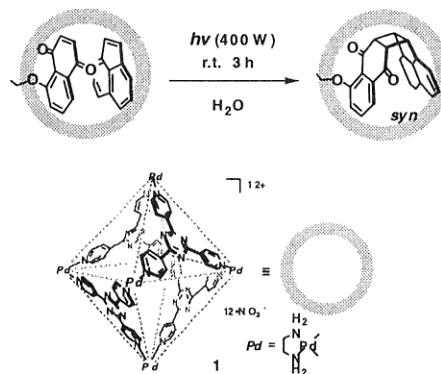
2. 分子カプセルの定量的自己集合—Dillip Kumar Chand

高次構造や様々な機能を持った分子集合体を多成分の自己集合により構築することを目指している。本研究では、二価パラジウムと二座配位子との錯形成を検討した結果、 M_2L_4 の組成でかご型構造が定量的に自己集合した。また、三座配位子からの自己集合では M_6L_8 の組成で球状のカプセル構造が生成した。これらの構造は、NMR、ESI-MS およびX線結晶構造解析により決定した。



3. 自己集合性かご状錯体内における選択的 [2+2] 光環化反応—吉沢 道人

三次元的に孤立したナノサイズの空間に置かれた複数の有機分子は互いに近接し(濃縮効果)、さらに空孔の形状に応じてその配向が規制されることから、分子間での高効率高選択的な光反応が期待できる。本研究では、自己集合性かご状錯体1の内部空間を光反応場として利用することで、オレフィン類の[2+2]光環化反応が効率的かつ立体および位置選択的に進行することを見出した。また、かご状錯体1内には異なる2種類の基質を選択的に包接でき、これにより異種分子間での光環化反応も定量的に進行することを見出した。



4. ヘリカル[2]カテナンを用いたインターロックゲーム—堀 顕子

分子が空間を介して連結する可逆なカテナン化は、既存の結合手法とは異なる物質構築手法として期待される。ペンタキスフェニレン骨格とパラジウムを含む単環分子は極性溶媒下、カテナンへと二量化する。また、金属上に光学活性体を添加すると、カテナン化したときのみ特徴的な分子不斉の発現が観測される。今回、結晶構造解析からこの分子不斉がカテナンの二重らせん構造に由来することが明らかになった。さらに、非可逆な結合を持つプラチナ単環分子から、異種分子間でのみ誘起CDを与えカテナン化する系を見いだした。

