

「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)

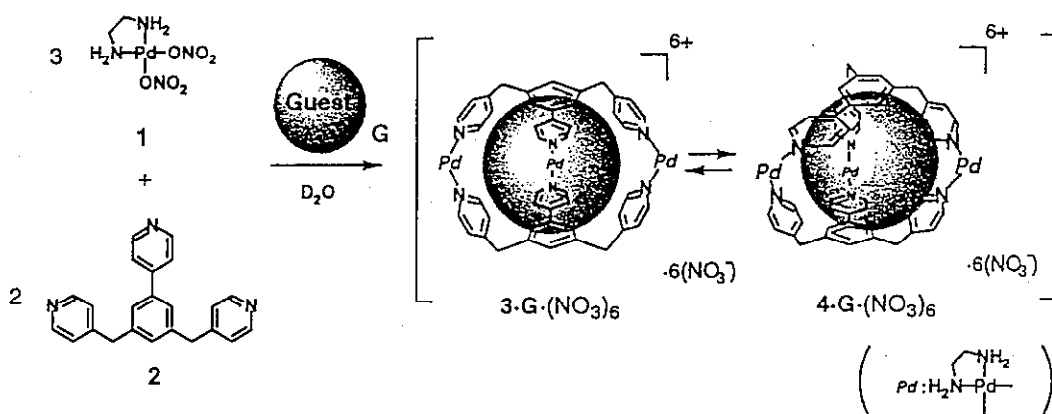
## 「遷移金属を活用した自己組織性精密分子システム」

### 1. 研究実施の概要

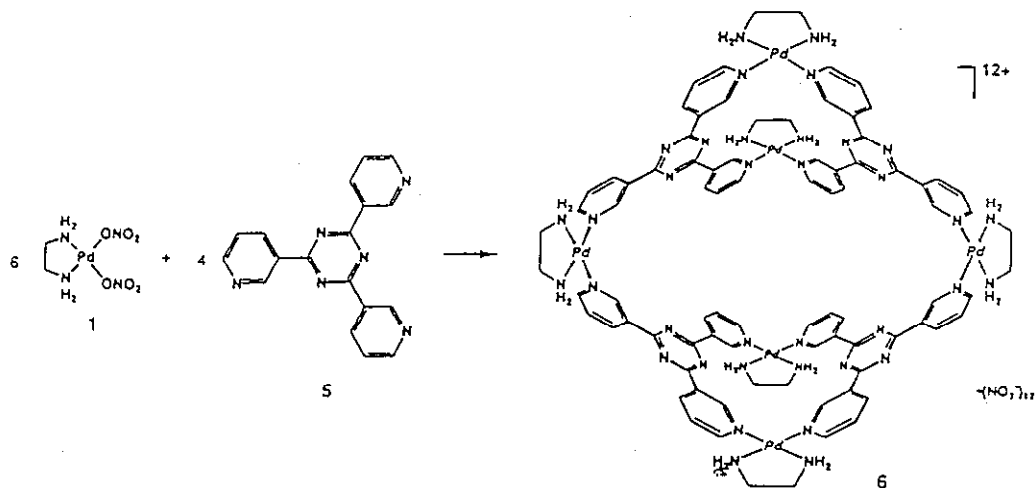
配位結合に誘起され、精密な分子集合体が自発的かつ定量的に生成する系を研究している。平成10年度はこのような概念にしたがい、以下に示す化合物の構築に成功するとともに、これらの化合物の特異な包接挙動や触媒機能を明らかにした。

### 2. 研究実施内容

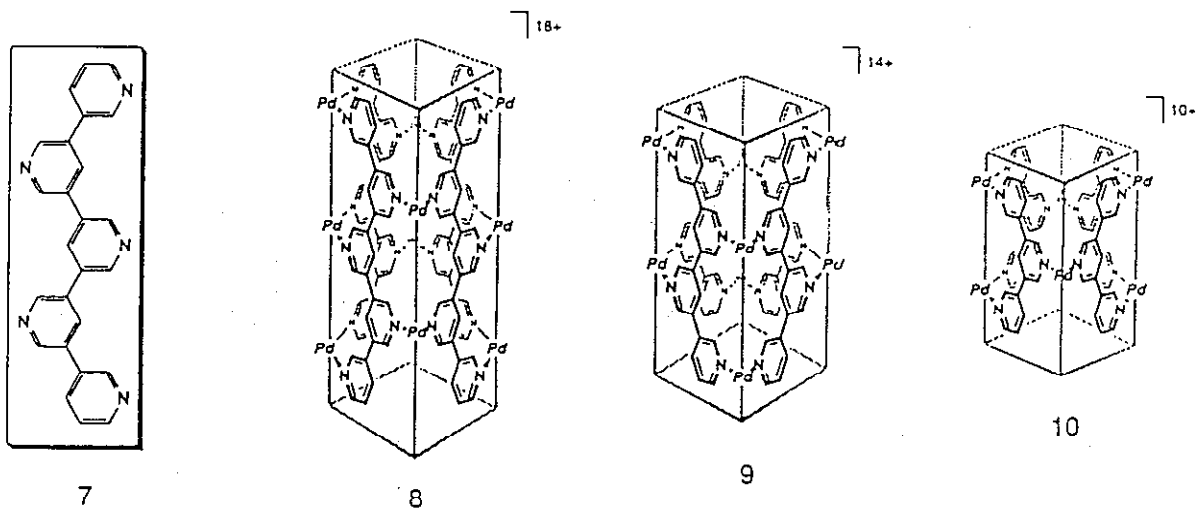
(1) 動的ライブラリー：三次元レセプターのゲスト誘起自己集合： C<sub>2</sub>-対称性を有する3座配位子1とPd(II)錯体2の反応で自己集合するかご型分子は、鏡像体を含めた3種類の生成の可能性を持つ。まず配位子1と金属2を2:3の比で混合すると、単一分子への収束は見られず、複数のオリゴマーが生成した。ここに球状のCBrCl<sub>3</sub>をゲストとして加えると、オリゴマー成分は速やかに対称型構造3へと誘起された(86:14)。一方、芳香族化合物をゲスト分子として加えると、非対称型錯体4へ定量的に収束した。



(2) ボウル型錯体三環構造の定量的自己集合： Pd(II)錯体2への三座配位子5の架橋配位によりナノメートルスケールに到達するM<sub>6</sub>L<sub>4</sub>ボウル型錯体6が定量的に自己集合することを報告している。今回、この錯体が種々の大きな有機分子を複数個(1-2.5個)水溶液中で認識することを明らかにした。

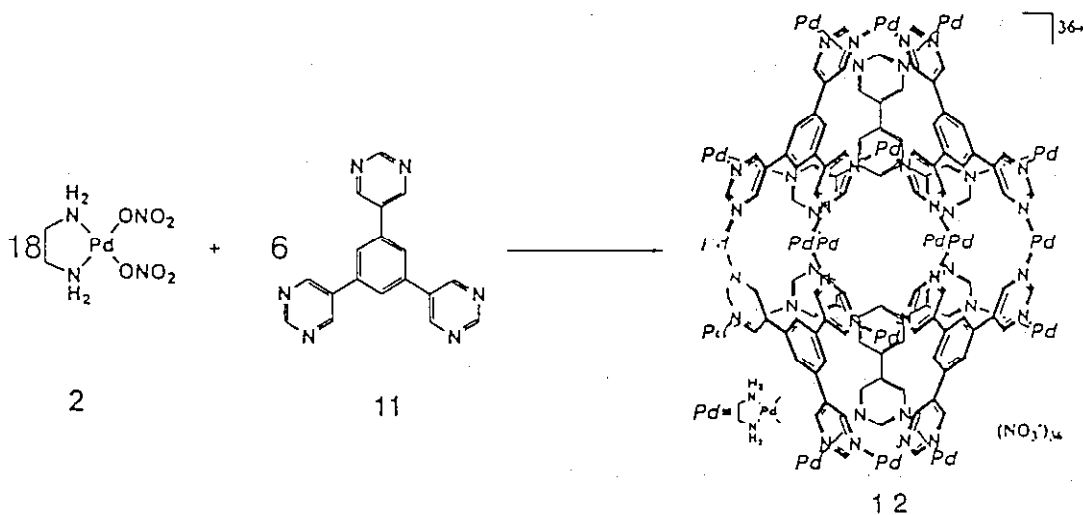


(3) 配位結合ナノチューブの自己集合： チューブ構造を有する化合物は、イオンや分子の選択的輸送能や触媒等の機能を示すものが知られている。今回、3,5-オリゴピリジン配位子7とパラジウム錯体2からチューブ構造7を合成することに成功した(式3)<sup>13)</sup>。8の自己集合は、実際には棒状のゲスト分子を鋳型に用いることで達成された。すなわち、配位子7と錯体2のみの反応では複雑なオリゴマー混合物が生成したが、そこにゲストとしてビフェニルまたはその誘導体を添加すると、オリゴマー混合物はチューブ型錯体8一成分に収束した。長さの異なるチューブ錯体9、10も同様にして得られた。



(4) 24成分からの分子カプセルの自己集合： 三次元的に閉じた化合物で最も興味を持たれるのは、密閉された空間を持つカプセル化合物である。正三角形パネル状配位子11とPd(II)錯体2の反応により、正三角形分子10の各辺が連結し、正三角形6枚を金属イオン18個で張合せた六面体のカプセル構造12に収束した。こ

のカプセルは大きさが約 30 Å に到達し、通常の有機分子を複数個内部に取り込む十分な容積を持っている。錯体 12 の構造は X 線結晶構造解析により決定された。カプセルは三次元的にはほぼ密閉されており、表面にはわずかに 2 Å のピンホールが存在するにすぎない。



### 3. 主な研究成果の発表 (論文発表)

○*J. Am. Chem. Soc.*, 120, 611-612 (1998)

"Made-to-Order Assembling of [2]Catenanes from Palladium(II)-Linked Rectangular Molecular Boxes"

M. FUJITA, M. AOYAGI, F. IBUKURO, K. OGURA

○*New J. Chem.*, 189-191 (1998)

"Self-assembled Molecular Ladders"

M. FUJITA, O. SASAKI, K. OGURA, .

○*Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 71, 1799-1804 (1998)

"Coordination Polymers Self-Assembling from Cadmium(II) Ions and Flexible Pyridine-based- Bridging Ligands"

M. FUJITA, M. AOYAGI, K. OGURA

○*Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 37, 2082-2085 (1998)

"Nanometer-sized Macrocyclic Complexes Self-assembled from Ten Small Component Molecules"

M. FUJITA, S.-Y. YU, T. KUSUKAWA, H. FUNAKI, K. OGURA, K. YAMAGUCHI, .

- J. Am. Chem. Soc.*, 120, 8561-8562 (1998)  
"A Thermally Switchable Molecular Lock. The Guest-Templated Synthesis of a Kinetically Stable Nano-Sized Cage"  
F. IBUKURO, T. KUSUKAWA, M. FUJITA
- Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 37, 3142-3144 (1998)  
"Encapsulation of Large, Neutral Molecules in a Self-assembled Nanocage Incorporating Six Palladium(II) Ions"  
T. KUSUKAWA, M. FUJITA
- Chem. Soc. Rev.*, 27, 417-425 (1998)  
"Metal-directed Self-assembly of Two- and Three-dimensional Synthetic Receptors"  
M. FUJITA.
- Acc. Chem. Soc.*, 32, 53-61 (1999)  
"Self-assembly of [2]Catenanes Containing Metals in Their Backbones"  
M. FUJITA
- J. Am. Chem. Soc.*, 121, 1397-1398 (1998)  
"Ship-in-a-Bottle" Formation of Stable Hydrophobic Dimers of cis-Azobenzene and -Stilbene Derivatives in a Self-Assembled Coordination Nanocage"  
T. KUSUKAWA, M. FUJITA
- Nature*, 398, 6730, 794-796 (1999)  
"A nanometre-sized hexahedral coordination capsule assembled from 24 components"  
N. TAKEDA, K. UMEMOTO, K. YAMAGUCHI, M. FUJITA