

「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

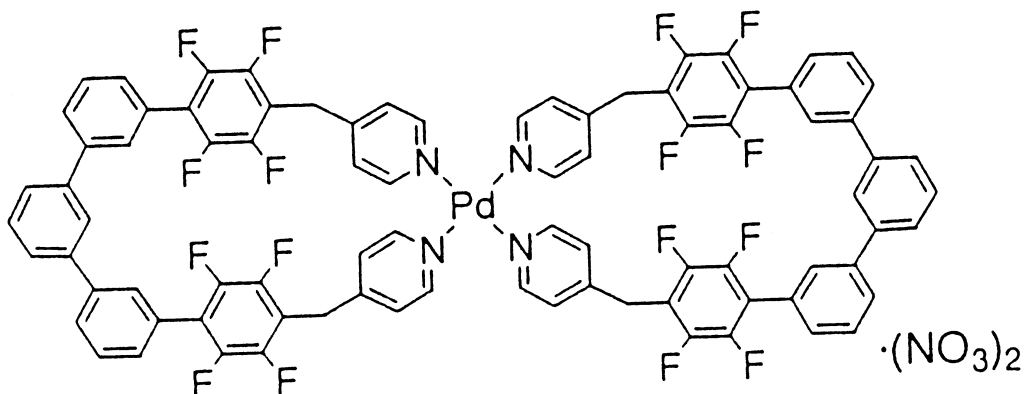
分子をうまく設計すると、分子同士が安定な状態を求め、みずから組み合わさって高次構造をつくりだし、新しい機能を発現させることができる。本研究はこのようなくみに着目して、分子が自然に集まる現象を解明し、設計し、そして実際にそのような分子の集合体を自発的に構築することで、分子や物質を組み立てる全く新しい原理を確立していこうとするものである。生体系がこのような分子集合の駆動力に水素結合を巧みに利用しているのに対して、本研究では、配位結合を駆動力とする点を特徴としている。すなわち、適度な結合力と明確な方向性を持つ配位結合を駆動力として精密な分子集合体を自発的かつ定量的につくることができる。このような観点から、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

2.1 インターロック化合物の合成 - 複雑さへの挑戦

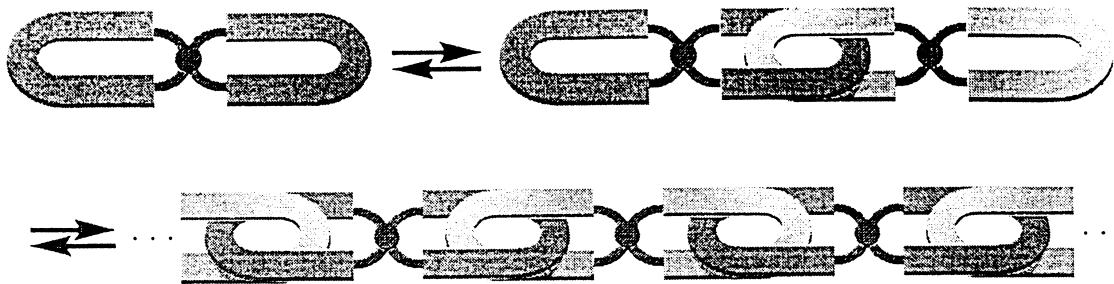
既存のいかなる方法でもつukれない複雑な化合物を我々独自の概念と手法でつukりあげることは、本プロジェクトの「物質構築の新概念」を示す上で重要である。このような化合物群として、我々はインターロックした環状化合物(カテナン)に着目している。あくまで、成分となる簡単な分子から、単にまぜるだけで自発的かつ定量的に目的構造をつukることを目指し、これまでに、二重ロックカテナン、三次元インターロックかご型化合物、およびヘリカル不斉を有するカテナンの自己集合に成功した。これらの系の特徴は、金属を含む環状構造が可逆的に

カテナン化することである。今年度はこの特徴をポリマー合成に応用した。すなわち、両端にループを持つ8の字型分子を合成し、その両端でカテナン化を行うことで、ポリカテナンの構築を目指した。



自己集合で生成する8の字型分子

ポリカテナンはその特徴的な結合様式から、特異な物性の発現が期待されている。また、重合反応の素過程にカテナン化を用いた例は知られておらず、「カテナン重合」と呼べる新しい様式の重合反応とみなすことができる。



カテナン重合 (polycatenation) の概念図

現時点では、DMSOもしくはDMF中で合成したモノマーが、溶媒を水混合系に置換することで、効率良く二量化し、さらに環状の三量体に自己集合することを明らかにしている。

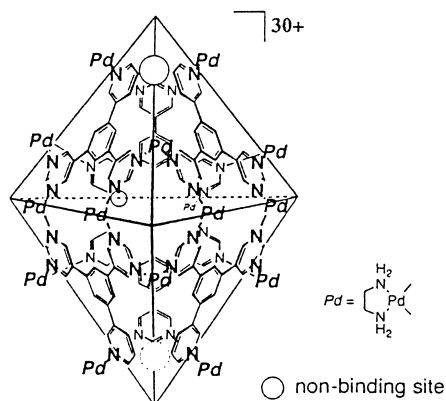
2.2 動的集合体

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。上述の可逆的に重合/解重合できるポリカテナンも、動的分子集合体の概念を当てはめることができる。これまでに、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。この系では、キラルなゲストを用いることで、キラルなかご構造を誘起できることや、不斉源(ゲスト)を除去しても骨格に不斉が残る不斉メモリの構築に成功している。今年度は、動的分子集合の概念を「動的レセプターライブラリー」の構築に応用するとともに、差スペクトル手法を活用した最適レセプターのスクリーニング法を開発した。Pd錯体と配位子群を一度に混ぜると、複雑な混合物(動的レセプターライブラリー)がつくられる。ここに適当な基質を添加すると、加えた基質と相互作用したレセプターのみスペクトルが変化する。したがって、基質添加前後の複雑なスペクトルの差を解析することで、基質と相互作用したレセプター骨格を探し出すことができる(動的ライブラリーの検索)。

2.3 分子パネリング

自己集合において、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構築する手法を「分子パネリング」という概念に一般化した。とりわけ、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てきた。今年度は、欠損部位を有する六面体分子カプセルを自己集合させるとともに、このカプセルが有機分子を可逆的にカプセル化することを明らかにした。

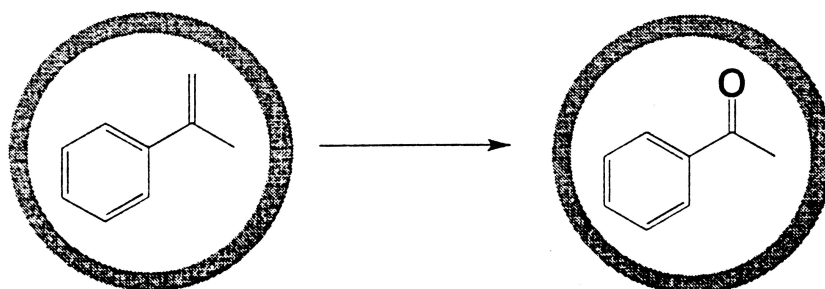


欠損部位を有する六面体分子カプセル

2.4 自己集合性かご型錯体の逆相間移動触媒能

これまでに、3次元かご型錯体とその構成成分である(en) $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ が共存する系にオレフィンを加えて加熱すると、ワッカー型の酸化反応が触媒的に進行する

ことを見出ししている。反応は、かご型錯体への包接による基質の水相への移動、水相における酸化、ついで生成物と基質の入れ代わりを経て、Pd²⁺による触媒的酸化とかご型錯体の逆相間移動触媒作用が組み合わさった「二重触媒系」で進行する。同様の逆相間移動触媒系で、水溶性酸化剤を用いた水溶媒系での酸化反応を種々検討した結果、Fe(III)/H₂O₂系でオレフィンのC=C結合の開裂を伴う酸化反応が、高収率で進行することを明らかにした。かご型錯体20mol%、Fe(NO₃)₃ 10mol%、H₂O₂ 1-1.5当量で、 α -メチルスチレンからアセトフェノンが約90%収率で得られる。



M₆L₄錯体(20 mol%), Fe(NO₃)₃·9H₂O(10 mol%), H₂O₂ (1 equiv), H₂O中

M₆L₄錯体-Fe(III)/H₂O₂によるオレフィンの酸化開裂

2.5 20x20 格子構造錯体の動的包接挙動

これまでに、20x20 二次元格子錯体を自己集積により構築している。この錯体には10x20 の細孔が存在し、例えば α -キシレンが単位格子あたり4分子包接される。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。また、結晶性を保ったままゲスト交換が可能であった。メシチレンとのゲスト交換後、単結晶構造解析を行ったところ、積層する二次元シートが層間でスライドし、層間を貫くチャンネルが拡大することがわかった。

3. 主な研究成果の発表(論文発表)

M. Yoshizawa, T. Kusukawa, M. Fujita, K. Yamaguchi, "Ship-in-a-Bottle Synthesis of Otherwise Labile Cyclic Trimers of Siloxanes in a Self-Assembled Coordination Cage", J. Am. Chem. Soc., 122, 6311-6312(2000)

M. Fujita, "Molecular Paneling Through Metal-Directed Self-Assembly", Structure and Bonding Molecular Self-Assembly Organic Versus Inorganic Approaches, ed. M. Fujita, Springer, Berlin, 2000.

H. Ito, T. Kusukawa, M. Fujita, "Wacker Oxidation in an Aqueous Phase through the Reverse Phase-transfer Catalysis of a Self-assembled Nanocage", Chem. Let.,

2000, 598-599.

M. Aoyagi, K. Biradha, M. Fujita, "Formation of Two, One, and Zero-Dimensional Coordination Assemblies from Cd(II) Ion and 4, 4'-Bipyridine", *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **73**, 1369-1373(2000)

K. Umemoto, K. Yamaguchi, M. Fujita, "Molecular Paneling via Coordination : Guest-Controlled Assembly of Open Cone and Tetrahedron Structures from Eight Metals and Four Ligands", *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 7150-7151(2000)

K. Biradha and M. Fujita, "Co-ordination polymers containing Square grids of dimension 15x15 ", *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2000, 3805-3810.

K. Biradha, Y. Hongo, M. Fujita, "Open Square Grid Coordination Polymers of the Dimension 20x20 * : Remarkably Stable and Crystalline Even After Guest Removal", *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **39**, 3843-3845(2000)

Y. Yamanoi, Y. Sakamoto, T. Kusukawa, M. Fujita, S. Sakamoto, K. Yamaguchi, "Dynamic Assembly of Coordination Boxes from (en)Pd(II) Unit and a Rectangular Panel-like Ligand : NMR, CSI-MS, and X-ray Studies", *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 980-981 (2001)

K. Biradha, M. Fujita, "Selective formation of rectangular coordination polymers with grid dimensions 10x15, 10x20, and 15x20 ", *Chem. Commun.*, 2001, 15-16.

M. Fujita, K. Umemoto, M. Yoshizawa, N. Fujita, T. Kusukawa, K. Biradha, "Molecular panelling via coordination", *Chem. Commun.*, 2001, 509-518.

N. Fujita, K. Biradha, M. Fujita, S. Sakamoto, K. Yamaguchi, "A Porphyrin Prism: Structural Switching Triggered by Guest-Inclusion", *Angew. Chem., Int. Ed.* **40**, 1718(2001)

T. Kusukawa, M. Yoshizawa, M. Fujita, "Spectroscopic probing of restricted guest conformation through the symmetry analysis of a Td-symmetric nanosized host", *Angew. Chem., Int. Ed.*, **40**, 1879-1884(2001)

K. Umemoto, H. Tsukui, T. Kusukawa, K. Biradha, M. Fujita, "Molecular Paneling via Coordination : An M15L6 Hexahedral Molecular Capsule Having Clefs for Reversible Guest Inclusion", *Angew. Chem., Int. Ed.*, in press.

S. Sakamoto, M. Yoshizawa, T. Kusukawa, M. Fujita, K. Yamaguchi, "Characterization of Encapsulated Supramolecules by Using CSI-MS with Inoization-Promoting Reagents", *Org. Lett.*, in press.

C. Dietrich-Buchecker, N. Geum, A. Hori, M. Fujita, S. Sakamoto, K. Yamaguchi, J.-P. Sauvage, "A[2]catenane quantitatively assembled via copper (I) and palladium (II) coordination", *Chem. Commun.*, 2001, in press.