

「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

本研究は、遷移金属への有機分子の配位を駆動力として、概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13年度の成果を項目別に報告する。

生体系では、水素結合のような弱い結合に誘起され、DNA二重らせんやタンパク質の高次構造など、あらゆる生体構造が自発的に組織化するしくみがある。近年になり、このようなしくみを人工的な系で利用する研究がはじまった。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。我々はこのようなしくみにいち早く着目し、「ひとりでに組み上がる分子」の研究を行ってきた。

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。このような成果は、分子性新材料の開発につながる新規な物質群の創出や、薬物の安定化やデリバリ技術等々、さまざまな応用分野への波及効果が期待できる。

2. 研究実施内容

2.1 精密ナノ構造の自己集合

2.1.1 インターロック化合物 - 幾何学構造の特異物性

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した環状化合物(カテナン)に着目している。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。今年度

はこのヘリカルカテナンの二重らせん構造を X 線結晶構造解析から明らかにした。また、金属上に不斉源として光学活性なシクロヘキサンジアミンを添加した環状分子は、カテナン化したときのみ誘起円二色性(ICD)を発現することを明らかにし、幾何学的構造が有する特異な性質の一端を取りだすことに成功した。

一方、可逆なパラジウム(II)と非可逆な白金(II)のピリジンへの結合力を利用することで、異種環状分子間の選択的カテナン化を達成した。

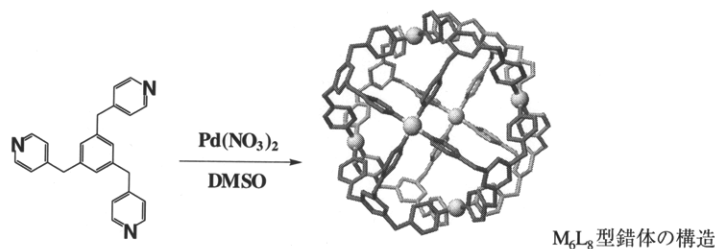
2.1.2 動的集合体

熱力学平衡下で多成分混合物が生じる系について、外部の情報や刺激に対応して平衡組成を任意の一分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。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分けられる系を、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り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。

2.1.3 分子パネリング

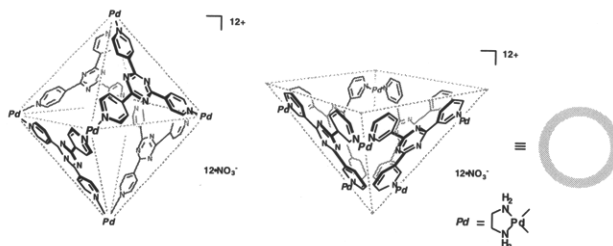
自己集合において、成分としてパネル状の分子を設計し、これを張り合わせることで巨大な多面体構造を構築する手法を「分子パネリング」という概念に一般化した。

今年度は三座配位子とPdからの自己集合反応により、M₆L₈の組成をもつ直径1.5 nmの球状分子カプセルを構築することに成功した。また、カリックスアレーン類似の環状構造を自己集合させるとともに、このキャビティー内にアニオンを包接していることを明らかにした。さらに、同じ配位子から、各々同じ組成をもつプリズム構造と四面体構造の集合体が自己集合することを明らかにした。



2.2 孤立三次元空間の化学

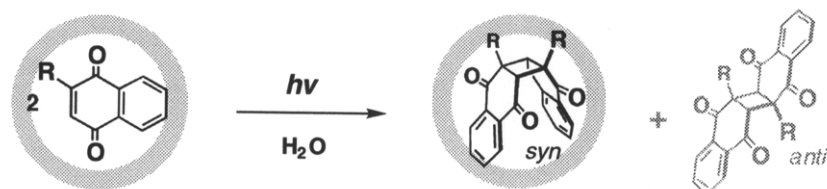
前年度に引き続きナノメートルサイズの巨大な分子空間を利用した、新反応・新現象の創出を目指した。特に、水溶性のかご状錯体およびボウル状錯体(下図)は水溶液中に孤立した特異な反応場を提供できることから、その空孔内での新奇な物質変換反応および物性変換反応を探索した。



錯体に2当量のナフトキノンを取り込ませた後、光照射したところ、[2+2]光

二量化反応が効率的に進行し、空孔の形状に最適な *syn* の付加体が定量的に生成した。

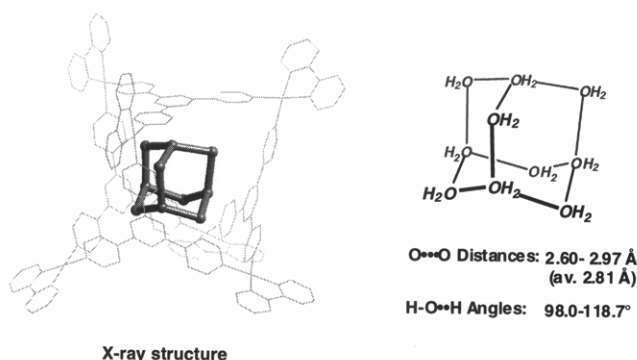
通常有機溶媒中で主に生成する *anti* 体の生成は全く観測されなかった。2-メチルおよび5-メトキシ置換体では、さらに包接の効果が現れ、有機溶媒中では全く生成しない *syn* の head-to-tail 付加体が選択的に得られた。



一方、かご状錯体の孤立した空孔内では、通常反応の制御が困難な異種分子間での光二量化反応も高効率・高選択的に進行することを見出した。

疎水性の空孔に閉じ込められた複数の水分子の構造についてはほとんど報告がない。

そこで、室温、水溶液中でかご状錯体の単結晶を作成し、その X 線結晶構造解析を行ったところ、錯体の空孔内に10個の水分子が規則的に配列し、アダマンタン型の構造を形成していることが明らかになった。この構造は0°C以下で生成する氷の構造 Ic の基本単位に相当することから、通常切り離すことができない氷の基本構造を錯体内で安定に単離したといえる。



2.3 固体化学への展開

安定な二次元シートや三次元格子構造を有する錯体を構築するとともに、これらの錯体が多孔性骨格に基づいて種々の芳香族分子と、可逆的にゲスト交換または吸着することを明らかにした。

3. 研究実施体制

本研究は代表者である藤田誠(名古屋大学教授)が共同研究者である山口健太郎(千葉大学助教授)、芳賀正明(中央大学教授)の協力を得て主に名古屋大学において遂行するものである。藤田は自己組織性錯体の合成を主に行い、山口は結晶構造解析や質量分析による構造決定を担当する。芳賀は得られた錯体の電気化学計測を担当する。

4. 研究成果の発表

(1) 論文発表

- S. Sakamoto, M. Yoshizawa, T. Kusukawa, M. Fujita, K. Yamaguchi, "Characterization of Encapsulating Supramolecules by Using CSI-MS with Ionization-Promoting Reagents", *Org. Lett.*, 3, 1601-1604 (2001).
- 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, 1182-1183.
- 藤田 誠, 富永 昌英, 配位結合を活用したディスクリートな分子集合体の構築と機能, *高分子*, 50巻, 1月号, 38-43 (2001).
- 藤田 誠, 分子内孤立空間を反応場につかう, *有機合成化学協会誌*, Vol. 59, No.5, 506-507 (2001).
- T. Kusukawa, M. Yoshizawa, M. Fujita, "Probing Guest Geometry and Dynamics through Host-Guest Interactions", *Angew. Chem. Int. Ed.*, 40, 1879-1884 (2001).
- K. Umemoto, H. Tsukui, T. Kusukawa, K. Biradha, M. Fujita, "Molecular Paneling by Coordination: An M15L6 Hexahedral Molecular Capsule having Clefts for Reversible Guest Inclusion", *Angew. Chem., Int. Ed.*, 40, 2620-2622 (2001).
- A. Hori, K. Kumazawa, T. Kusukawa, D. K. Chand, M. Fujita, S. Sakamoto, K. Yamaguchi, "DOSY Study on Dynamic Catenation: Self-Assembly of a [3]Catenane as a Meta-Stable Compound from Twelve Simple Components", *Chem. Eur. J.*, 2001, 4142-4149.
- D. K. Chand, K. Biradha, M. Fujita, "Self-assembly of a novel macrotricyclic Pd(II) metallocage encapsulating a nitrate ion", *Chem. Commun.*, 2001, 1652-1653.
- S.-Y. Yu, M. Fujita, K. Yamaguchi, "A dimer-to-dimer metal-metal linear aggregate from a (μ -1,3-NO₃)₂ double-bridged cis-(2,2'-bipyridine)palladium (II) cofacial dimer", *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2001, 3415-3416.
- M. Yoshizawa, T. Kusukawa, M. Fujita, S. Sakamoto, K. Yamaguchi, Cavity-directed synthesis of labile silanol oligomers within self-assembled coordination cages, *J. Am. Chem. Soc.*, 123, 10454-10459, 2001.

(2) 特許出願

平成13年度 ナシ