

平成10年度採択課題の終了に当たって

研究総括 櫻井 英樹

研究領域「分子複合系の構築と機能」は高機能が期待される新規化学物質の創出と、それらを基礎とした複合系の構築を戦略目標としています。そのため、有機、無機、あるいは有機金属分子が行う様々な相互作用に着目し、分子レベルでの機能発現・解析を目指します。その結果としての新技術の創出や新産業への導入を期待しています。

現代社会が化学と化学物質によって支えられているということは厳然たる事実であります。空中窒素固定によって人類は飢えから解放されました。高分子化学によって多彩な衣料を獲得し、ペニシリンのような分子の発見によって多くの伝染性病気から解放され、人類の生活は一変したのです。有機合成化学や石油化学の驚異的な進歩によって20世紀はまさに「化学の世紀」となったのです。そして21世紀では化学はそのベクトルを複合系の構築へと向けて発展しているのです。

平成10年に発足した本研究領域の最初の公募では104件の応募がありました。そのなかから、アドバイザーの方々のご協力を得て5件の研究課題を採択しました。各研究課題の平成10年12月から平成15年11月までの5年間の研究成果がここに集大成されています。この間、国際的学術雑誌への論文掲載数は412報を数えました。いずれも独創性が高く、国際的にも高く評価されている成果です。なお、アドバイザーの先生にはその後も、シンポジウム、中間評価、最終評価を通じて有益なご意見をいただきました。今木直、岩村秀、木村茂行、国武豊喜、古賀憲司、長谷川正木、村井眞二の諸先生、また外部評価者としてご尽力頂いた、徳丸克己先生に感謝申し上げます。

小夫家芳明代表者の「生体のエネルギー変換・信号伝達機能の全構築」では、主としてイミダゾール $Zn()$ ポルフィリン錯体の相補的配位を用いる組織化法について研究を行ないました。単離出来るほど強固な組織体が生成する一方、この組織体には容易に切断でき、再び結合生成が可能であるなどの自在性があり、二量体、20員環までのリング状組織体、数百nmに達する一次元直線状、二次元平面状組織体を作り分けることができます。これらは光合成における重要性はもとより、人工光合成、光電変換材料として期待されるほか、効率的な電子、励起エネルギー伝達機能を用いた分子エレクトロニクス・フォトンクス材料として興味深いものがあります。また高い非線形光学特性を利用した分子スイッチ、三次元メモリーへの展開性も見出されました。中でも巨大な二光子吸収断面積を

利用した深部腫瘍の光線力学療法の利用に大きな可能性を見出したのは特筆できます。

高橋 保代表者の「次世代物質変換プロセスの開拓」では前周期遷移金属、特にジルコニウムを用いた炭素-炭素結合活性化による選択的な骨格変換反応を展開し、新しい基本的な素反応の開拓とその基本的な素反応の応用から工業的に有用な化合物を生み出そうとしました。特にジルコナシクロペンタン、ジルコナシクロペンテン、ジルコナシクロペンタジエンなどのメタラサイクルは、その π -炭素-炭素結合切断反応が進行するため、これを利用した高選択的な反応の開発をおこないました。その発展として、多置換フタル酸誘導体を出発物質として2環ずつ増環するホモロゲーション法やカップリング法による多置換芳香族化合物の合成の開発をおこない、多置換ナフタセンおよびペンタセン誘導体の合成に成功しました。これらポリアセンでは、ポリアセチレン鎖2本の架橋によって同一平面上に共役系が固定されていてバンドギャップが非常に小さいことから特異な機能が期待できます。

橋和夫代表者の「複合体形成に基づく膜タンパク質の機能制御」は、膜タンパク質の多くが、細胞外側からのメッセンジャー分子との結合、神経筋肉での膜電位変化、あるいは網膜での光のような刺激により活性化され、細胞内での酵素活性の変化や無機イオン流入により細胞内での一連の生理変化をもたらすことに注目しました。これらにより情報伝達が達成されるわけです。しかしながら、これらは直ちに静止状態に戻るため、この活性化状態は生理的条件下で一過性であります。従って、活性化に伴う立体構造変化に関する情報は推定の域を出るものはなかったのです。本研究課題では、膜タンパク質の活性化状態に強い親和性を示す天然毒などの外因性分子を用いて活性化状態の寿命を延すことでその立体構造情報を取得解析し、膜タンパク質の活性化に関する構造的根拠を解明することを目的としました。当初の目的は達成されなかったのですが、鞭毛藻の培養藻体からマウス致死成分として単離・構造決定されシガテラ中毒への関与が推定されているガンビエロールの最初の全合成を達成するなど有用な知見を得ることができました。

堂免一成代表者の「エネルギー変換機能を有する無機超分子系の構築」では、オキシナイトライドが酸化物に比べバンドギャップが縮小し可視光を吸収でき、なおかつ水を分解するためのバンドレベルと安定性を兼ね備えており、可視光での水の完全分解を目指す上で都合のよい材料群であることが見出されました。さらに d^{10} 電子配置を有する金属(オキシ)ナイトライドでは水の完全分解が可能であることも見出されました。酸化物以外でも水の完全分解が可能であることを実証した初めての例であり、光触媒による水分解が特定の材料に限られないことが示されたこととなります。このように、水の完全分解が可能な新規

光触媒材料を見出したことで、水の完全分解を行なうための指針が幾つか得られたこととなります。この結果は今後の進展に大きく役立つものと期待されます。また本研究で見出された d^{10} 系オキシナイトライドの特性は光触媒の分野のみに限らず、他の分野にも大きな知見をもたらすものと思われま

す。藤木道也代表者の「らせん協調ハイパー高分子の創製と構造・物性・機能の相関」ではある種のシグマ共役らせん高分子、特に光学活性ポリシランが右巻らせんと左巻らせん転移現象を示すことを見いだしました。これは本プロジェクト採択以前に発見したのですが、これをもとに、従来の高分子を超越した次世代のらせん高分子の光学活性精密制御の確立を目指した基礎研究・要素技術研究を展開しました。プロジェクトで取り上げたらせん高分子群はいずれも、微弱な物理的・化学的外場に対し、ドラスティックならせん構造変化を伴いながら、種々の情報処理を分子レベルで迅速に行います。そしてその様子は光学活性信号などの非線形的な光物性変化として現れます。本研究を通じて、らせん反転・非反転に関する高分子レベルでの理解が飛躍的に進み、種々の新規物性が顕在化するとともに、新機能の発現や新規デバイスへの展開が可能となりました。

これらの成果のいくつかは、国内181件、海外29件の特許として出願されています。成果のうち若干のものは企業化が進行しており、今後の発展が期待されるものもあります。詳細な研究内容につきましては個々の報告書をご参照いただきたく、皆様のご批判ご意見を賜れば幸甚に存じます。