

遷移金属を活用した自己組織性精密分子システム

研究代表者 藤田 誠 (名古屋大学大学院工学研究科)

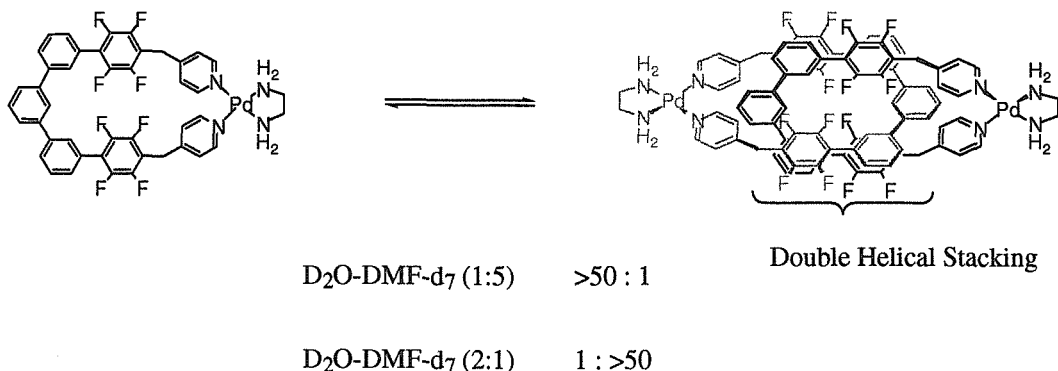
1. はじめに

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。

以下に今年度の成果の概要を述べる。

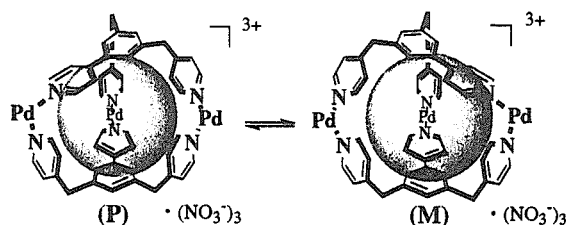
2. インターロック化合物の合成 - 複雑さへの挑戦

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化合物に着目している。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くることを目指し、このような例として、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(下式)の自己集合に成功した。



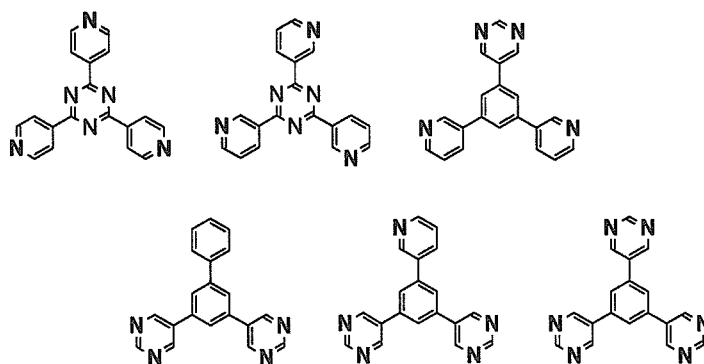
3. 動的集合体

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。11年度は、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。低濃度下では骨格変換（ラセミ化）が著しく遅くなるため、不斉源（ゲスト）を除去しても骨格に不斉が残る（不斉メモリ効果）。



4. 分子パネリング

上述の研究を「分子パネリング」という概念に一般化した。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自己集合させた。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た。また、長方形のパネルも設計し、巨大な箱型構造を自己集合させた。



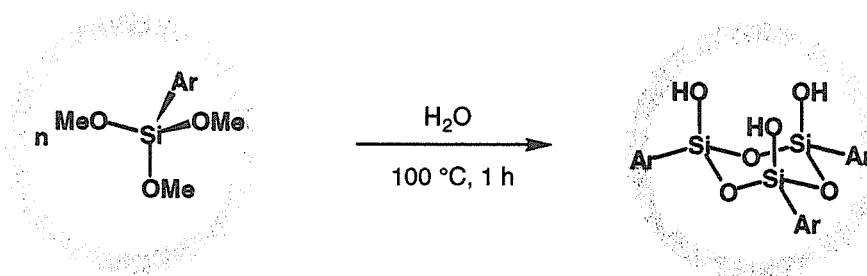
正三角形分子パネル：各々の配位子から、Pd(II)錯体との錯形成により形状や性質のまったく異なる多面体構造が自己集合する。

5. 孤立三次元空間の化学

本プロジェクト研究では、二次元または三次元に閉じた巨大構造を構築するとともに、得られた巨大分子の内部空間を利用した孤立空間の化学を展開してきた。

3次元かご型錯体とその構成成分である(en)Pd(NO₃)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。かご錯体に強く捕捉されるトリメトキシベンゼンを基質に対して1当量共存させた場合に反応の進行が阻害される。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Wacker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。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も、上述の逆相間移動触媒系で高収率で進行することも明らかにした。

トリアルコキシシランの加水分解-脱水重縮合反応では、通常、環状4量体を経由してラダー型もしくはネットワーク構造のシロキサンポリマーが生成する。この反応を自己集合性かご型錯体の内部空間で行ったところ、活性OH基を3つ残した環状3量体が錯体内で定量的に"Ship-in-a-bottle"合成されること、さらには錯体内ではこの環状3量体が酸性条件下でも極めて安定であることを明らかにした。



6. 固体化学への展開

これまでに、M4L4型正方形分子の構造を発散させた二次元格子構造をこれまでに構築している。11年度はこの構造を20 x 20 Å二次元格子にまで拡張した。この錯体には10x20 Åの細孔が存在し、種々の芳香族化合物を単位格子あたり4-5分子包接した。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。同様に異なる2種の配位子から20 x 15 Å格子構造も自己集積させた。

7. 低温スプレーイオン化質量分析法の開発（水溶液試料の分析）[山口グループ]

不安定な錯体の構造解析法として、DMFやホルムアミドを添加した系での低温エレクトロスプレー質量分析測定が極めて有効であることを明らかにした。添加剤により、水のネットワーク構造が破壊され、その結果多価分子イオンの観測が容易になると考えられる。