

P801

かご型レセプター錯体の動的分子集合を活用した分子不斉メモリーの構築
 (名大院工¹・CREST²) ○久保田 康生¹・藤田 誠^{1,2}

分子不斉を有するカプセル状化合物は、内部空孔に不斉空間をつくり出すことから光学分割剤、不斉触媒、分子素子などへの機能化が期待されている。AB₂型三座配位子1と二価Pd錯体2から、系中共存するゲストの形状にあわせて非対称型ホスト3が定量的に自己集合する。¹⁾ この系で光学活性な平面状ゲスト4を内包した場合、ホスト3のジアステレオマー対が選択的に生成し、誘起CDが観測された(図1a)。このことからホスト3はP体、M体の分子不斉を有することが示唆された。また誘起CD強度は温度により変化し、ホスト3の骨格に由来するコットン効果は温度に依存して変化することがわかった(図1b)。一方、ホスト3のP体、M体間の変換(ラセミ化)は二次反応で進行するため、低濃度においてはホスト3のラセミ化は遅くなるものと考えられる(図2)。実際に、光学活性なゲストを内包したホスト3に対してメタノールを添加しゲストを取り除いた場合、素早いラセミ化は起こらず数日間の寿命をもってホスト3由来の誘起CDが観測された。このことからホスト3は、分子不斉情報を記憶する不斉メモリーとして機能することがわかった。

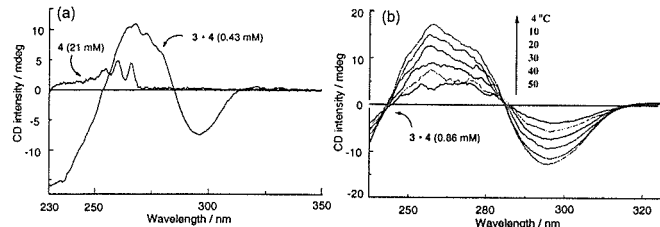
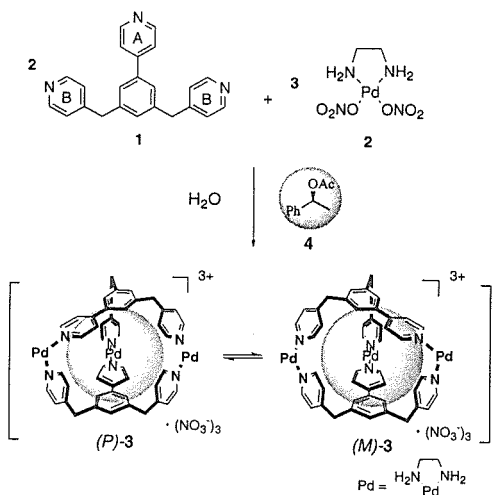


図1 誘起CD (a) D₂O中、4°Cにおける錯体3・4とゲスト4 (b) 温度効果

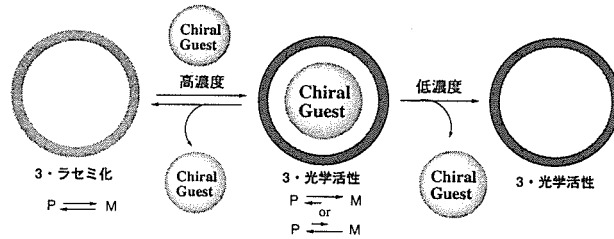


図2 分子不斉メモリー概念図

1) Hiraoka, S.; Fujita, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 10239

P802

機能性分子カプセルの定量的自己集合
 ○梅本和彦¹・津久井 仁²・藤田 誠²
 (総研大¹・名大院工²)

高次構造や様々な機能を持った分子集合体を多成分の自己集合により構築することを目指している。本研究において、平面構造の分子をパネルに見立て、その分子パネルを配位結合により三次元ナノ構造へと自発的かつ定量的に構築することに成功した。分子パネルとなる配位子は正三角形の平面構造をとり、配位点となる窒素の数や位置の設計によって自己集合で組み上がる構造を制御することができる。

今回、5座配位子1と(en)Pd(NO₃)₂ (2)から結合部位に欠損を有する(2)₁₅(1)₆組成を持つ六面体カプセル3が定量的に自己集合することを見いだした。六面体カプセルには欠損部位の異なる様々な構造異性体が考えられるが、各種NMRの検討から一義的に3の構造が生成することがわかった。この六面体カプセルはCBR₄のようなゲスト分子を骨格内部の疎水性空間に包接することができる(3・G)。さらに、外部の環境を変化させることにより、ゲスト分子の放出・包接を可逆的に制御出来ることから、分子キャリアーとしての可能性が示された。

