

藤 田 誠 (助教授) *

A-1) 専門領域：錯体化学、有機化学

A-2) 研究課題

- a) 遷移金属を活用した自己集合性分子システム：孤立空間の構築
- b) 遷移金属を活用した自己集合性分子システム：孤立空間における新現象
- c) 配位結合性高分子の構築と機能発現

A-3) 研究活動の概略と主な成果

分子が自発的に集合することによって、もともと個々の分子が持っていなかった性質や機能を発現する系は、ミセル、二分子膜、液晶物質等々数多くの例が報告されてきた。このような分子集合を実現するための駆動力としては多くの場合、弱い分子間力や水素結合が利用されてきた。これに対し、我々は、より強い結合性を有し、かつ結合形成に明確な方向性を持つ配位結合に着目し、境界の定まった分子集合体がこれまでにない安定性と精密さをもって自発的かつ定量的に自己集合することを明らかにしてきた。今年度はこのような概念に基づき、主に以下に示す成果を得た。

- a) (1) 三次元レセプターのゲスト誘起自己集合：熱力学平衡にあるかご型分子混合物(レセプターライブラリー)から各々の構造を最適ゲストの添加により選択的に自己集合させることができた。(2) ボウル型錯体三環構造の定量的自己集合：ナノメートルスケールに到達する M_6L_4 ボウル型錯体 2 分子がカプセル状に会合して、*o*-もしくは *m*-テルフェニル 4 分子を取り込むことを結晶構造解析で明らかにした。(3) ポルフィリン化合物のプリズム型集合体：ポルフィリン化合物を遷移金属で集合化させ、プリズム状構造を定量的に構築した。(4) 二重ロックカテナンの自己集合：自己集合法とテンプレート法を組み合わせることで二重にロックした[2]カテナン化合物を定量的に合成した J.-P. Sauvage 教授 (ルイパスツール大、仏) との共同研究 } (5) 配位結合ナノチューブの自己集合：3,5-オリゴピリジン配位子とパラジウム錯体からチューブ構造を合成することに成功した。(6) 24成分からの分子カプセルの自己集合：正三角形分子 6 枚を金属イオン 18 個で張合せた六面体のカプセル構造を定量的に自己集合させた。
- b) (1) ナノサイズかご型錯体の特異な包接挙動：Pd(II)錯体と平面的な三座配位子から M_6L_4 の組成で自己集合するかご型錯体の包接挙動を検討した。アゾベンゼン誘導体のシス-トランス混合物からはシス体のみが 2 分子選択的に包接され、一旦取り込まれたシス体は室温で一週間以上放置してもトランス体へ異性化されなかった。(2) 分子フラスコ(反応場)としての利用：上記錯体の空孔内では Diels-Alder 反応が促進されること、ジエンの不均化が触媒的に進行すること、この系では錯体 3 が逆相間移動触媒として作用している等を明らかにした。さらにこの系に小過剰量の Pd(II)成分を共存させると、Wacher 酸化が容存酸素を再酸化剤として触媒的に進行することや、オレフィン異性化も触媒的に起こることを明らかにした。
- c) (1) 20 格子を有する無限骨格錯体の自己集積：一辺の長さが、20 オングストロームに到達する大きな格子骨格錯体を自己集積自己集積させることに成功した。格子内にはベンゼン 5 分子が包接され、結晶全体を貫いてベンゼンカラムがつけられている。(2) 「ソフト」な配位結合ゼオライト：柔軟な架橋配位子を用いて錯形成により、ゲストの大きさに対応して自在に伸縮する柔軟な二次元網目状包接錯体が自己集積する。ゲストの種類に応じて一次元鎖状、二次元網目状、3次元格子状に骨格の構造が変化することを明らかにした。

B-1) 学術論文

T. KUSUKAWA and M. FUJITA, “‘Ship-in-a-Bottle’ Formation of Stable Hydrophobic Dimers of *cis*-Azobenzene and - Stilbene Derivatives in a Self-Assembled Coordination Nanocage,” *J. Am. Chem. Soc.* **121**, 1397-1398 (1998).

N. TAKEDA, K. UMEMOTO, K. YAMAGUCHI and M. FUJITA, “A Nanometre-sized Hexahedral Coordination Capsule Assembled from 24 Components,” *Nature* **398**, 794-796 (1999).

M. FUJITA, N. FUJITA, K. OGURA and K. YAMAGUCHI, “Spontaneous Assembling of Ten Small Components into a Three-dimensionally Interlocked Compound Consisting of the Same Two Cage Frameworks,” *Nature* **400**, 52-55 (1999).

M. AOYAGI, K. BIRDHA and M. FUJITA, “Quantitative Formation of Coordination Nanotubes Templated by Rod-like Guests,” *J. Am. Chem. Soc.* **121**, 7457-7458 (1999).

S. HIRAOKA and M. FUJITA, “Guest-Selected Formation of Pd(II)-Linked Cages from a Dynamic Receptor Library,” *J. Am. Chem. Soc.* **121**, 10239-10240 (1999).

M. AOYAGI, K. BIRADHA and M. FUJITA, “Pd(II)- and Pt(II)-linked Tetranuclear Square Complex as Assembling Units into Higher Ordered Frameworks,” *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **72**, 2603 (1999).

F. IBUKURO, M. FUJITA, K. YAMAGUCHI and J.-P. SAUVAGE, “Quantitative and Spontaneous Formation of a Doubly Interlocking [2]Catenane Using Copper(I) and Palladium(II) as Templating and Assembling Centers,” *J. Am. Chem. Soc.* **121**, 11014-11015 (1999).

B-3) 総説、著書

M. FUJITA, “Metal-directed Self-assembly of Two- and Three-dimensional Synthetic Receptors,” *Chem. Soc. Rev.* **27**, 417-425 (1998).

M. FUJITA, “Self-assembly of [2]Catenanes Containing metals in their Backbones,” *Acc. Chem. Soc.* **32**, 53-61 (1999).

B-4) 招待講演

藤田 誠, 「自己集合性分子システム」, 東京大学工学部化学系講演会, 東京, 1998年11月.

藤田 誠, 「自己集合孤立空間の構築と機能発現」, 東京工業大学資源化学研究所講演会, 神奈川, 1998年11月

藤田 誠, 「自己集合性分子システム」, 東海高分子セミナー, 名古屋, 1999年6月.

藤田 誠, 「自己集合性三次元錯体の分子内空間を活用した反応制御と機能設計」, 第15回田丸コンファレンス「反応制御と機能設計への挑戦」, 静岡, 1999年7月.

藤田 誠, 「自己集合孤立空間の構築と機能発現」, 構造有機化学若手の会, 神戸, 1999年8月.

藤田 誠, 「自己集合性分子システム」サイエンス・フロンティア21, 山梨, 1999年9月.

藤田 誠, 「細孔構造を有する含フッ素網目構造錯体の合成と機能」日本化学会第77秋季年会, 札幌, 1999年9月.

藤田 誠, 「自己集合性分子システム」, 第15回基礎化学研究所講演会, 京都, 1999年10月.

藤田 誠, 「分子の環をつなぐ」第3回先端材料研究部門講演会, 千葉, 1999年12月.

藤田 誠, 「ひとりでに組み上がる分子を求めて」, 三重大学有機化学セミナー, 三重, 1999年12月.

M. FUJITA, “Construction of Nanostructures by Coordination,” The 62nd Okazaki Conference, Okazaki (Japan), January 1999.

M. FUJITA, “Construction of Cages, Tubes, and Capsules by Metal-directed Self-assembly,” 第2回大阪大学産業科学研究

研究所国際シンポジウム - 分子デバイスへ向けての化学的および物理的将来展望, Osaka (Japan), January 1999.

M. FUJITA, "Transition-metal directed assembly of discrete nanostructures," International symposium on Synthesis of Novel Polymeric Materials in ACS meeting, Anaheim, March 1999.

M. FUJITA, "Metal-directed Assembly of Discrete Nanostructures: Macrocycles, Catenanes, Tubes, Cages, and Capsules," 34th EuChem Conference on Stereochemistry, Burgenstock (Switzerland), April 1999.

M. FUJITA, "Transition metal-directed assembling of macrocycles, catenanes and cages," XXIV International Symposium on Macrocyclic Chemistry, Barcelona (Spain), July 1999.

M. FUJITA, "Palladium(II)- and Platinum(II)- Directed Assembly of Discrete Nanostructures," 7th International Conference on The Chemistry of The Platinum Group Metals, Nottingham (U. K.), July 1999.

M. FUJITA, "Metal-directed Assembly of Three-Dimensional Nanostructures," Third Workshop on Frontier Applied Chemistry Research 21st Century Molecular Synthesis and Catalysis, Hong Kong (China), September 1999.

M. FUJITA, "Guest-selected Formation of Pd(II)-Linked Cages from a Dynamic Receptor Library," the Ninth Korea-Japan Joint Symposium on Organometallic and Coordination Chemistry, Seoul (Korea), November 1999.

B-6) 学会および社会的活動

学会の組織委員

第 62 回岡崎コンファレンス実行委員(1999).

学術雑誌編集委員

Crystal Engineering (Elsevier)編集委員 .

科学研究費の研究代表者、班長等

科学技術振興事業団「単一分子・原子レベルの反応制御」領域研究代表者(1997-).

B-7) 他大学での講義、客員

ルイパスツール大学化学科, 客員教授, 1999 年 5 月 .

C) 研究活動の課題と展望

ナノスケールやメソスケールからミクロスケールにいたるまでの構造を精密制御し, 特異な機能や物性をもった物質群を創製することは, 次世代物質科学における重要な課題の一つである。既存の合成化学的手法では, このような構造の精密制御は困難で, ブレイクスルー的な物質構築原理の創出が必要である。一方, 自然界では小分子に始まる構造的階層(たとえばアミノ酸 タンパク 集合体 細胞 組織.....)によりこの領域が制覇され, 究極的な機能を持つ生体構造がつくられている。我々が生体分子にも匹敵する機能を持った分子を構築するためには, 自然界に学び, このような階層的な物質構築を巧みに人工的な系に組み込むことが重要であると考えられる。このような点に着目し, 分子構造を基盤としたナノ構造, メソ構造, ミクロ構造に焦点をあて, これらの階層的構造体を構築する新概念や新手法, さらに従来の小分子には見られない, ナノ・メソ・ミクロ構造体ならではの機能を中心に研究を展開したい。

*) 1999 年 4 月 1 日名古屋大学工学研究科教授