

3-8 錯体化学実験施設

錯体化学実験施設は1984年に専任教授と流動部門（錯体合成）より始まり、次第に拡大してきた。現在の研究活動としては、専任部門の錯体触媒研究部門では、生物に見られる高次の機能を目指した機能性分子（触媒、医薬品、多段階反応）の構築を行っていた塩谷教授の転出にともない、後任の魚住教授は錯体触媒による水系での有機合成を行う予定である。錯体物性研究部門では、金属錯体による二酸化炭素の活性化とプロトン濃度勾配を駆動力とするエネルギー変換反応の開発を調べている。また、複数個の金属イオンと架橋配位子を配位結合により一義的に集合させて（自己集合性分子システム）、環状、連結環状、かご状等の高次の構造や機能を持った精密分子構造体を作ることを計画している。

流動部門の錯体合成研究部門では、金属錯体による酸素分子の活性化の機構をこれまでにない新しい思想のもとで解明し、その結果を生体中での自由鉄イオンによる病気、特に脳における神経性疾患との関連性を明らかにする目的で研究を行った。客員部門として配位結合研究部門があり、超分子化学と金属クラスターの化学を研究している。

これらの現在の研究体制に将来新たに専任部門などを加えてさらに完成した錯体研究の世界的拠点となるべく計画を進めている。

錯体合成研究部門

西 田 雄 三（教授）

A-1) 専門領域：生体無機化学

A-2) 研究課題：

- a) 金属錯体 / 過酸化水素存在下でのアルカン類の酸素化反応とその機構
- b) 金属錯体触媒によるDNA, RNAの切断反応とその機構解明
- c) 神経性疾患と関連する蛋白質の金属錯体による変形反応とその機構

A-3) 研究活動の概要と主な成果

- a) アルコキシ架橋二核鉄(III)錯体が過酸化水素の存在下、アルカン類、長鎖アルカンと反応して、特異的にペルオキシド誘導体を与えること、およびこの二核鉄(III) - パーオキサイド付加体がいくつかの基質と直接的に相互作用している証拠を見出した。これらは金属錯体 - パーオキサイド付加体の反応性を考える上で貴重な結果である。
- b) 鉄(III) プレオマイシンによるDNA切断は、抗癌剤の作用としても重要であるが、その機構はこれまでも多くの研究にもかかわらず、解明されていなかった。われわれは酸素分子の活性化に関する新しい説を提案しているが、それによって初めてDNA切断挙動が化学的に解明されることが明らかになった。この結果は、今後新しい抗癌剤を開発する上で、非常に重要であり、我われはこの新しい考えに基づいてDNA切断に活性な金属錯体を合成し、これまでとは違った観点からの制がん剤の開発を可能にした。

c) 現在，アルツハイマー病，パーキンソン氏病は神経性の疾患で注目されているが，その原因となると非常に難しく，また特定の因子だけにしぼることも難しいようにも見える。われわれは，因子として蛋白質の異常切断の可能性を求めて，実験室系での金属錯体，特に銅(II)錯体と過酸化水素による蛋白質の切断反応を検討し，実際にアミロイド蛋白で起こりうることを示した。

B-1) 学術論文

Y. NISHIDA, S. NISHINO, M. KUNITA, L. L. GUO, H. MATSUSHIMA and T. TOKII, "DNA promotes activation of oxygen molecule by binuclear cobalt(II) complex," *Inorg. Chem. Commun.* **2**, 609-611 (1999).

S. NISHINO, Y. ISHIKAWA and Y. NISHIDA, "Interaction between copper(II) compound and protein investigated in terms of capillary electrophoresis method," *Inorg. Chem. Commun.* **2**, 438-441 (1999).

S. NISHINO, M. KUNITA, T. KOBAYASHI, H. MATSUSHIMA, T. TOKII and Y. NISHIDA, "Interaction between the peroxide adduct of binuclear iron(III) complex with (HPTP) anion and the sugar moiety of nucleosides," *Z. Naturforsch., B* **54**, 1272-1276 (1999).

S. ITO, Y. SASAKI, Y. TAKAHASHI, S. OHBA and Y. NISHIDA, "Oxygenation of nucleosides by peroxide adduct of binuclear iron(III) complex with a μ -oxo bridge," *Z. Naturforsch., C* **54**, 554-562 (1999).

T. KOBAYASHI, Y. SASAKI, T. AKAMATSU, T. ISHII, Y. ODA, H. MASUDA, H. EINAGA and Y. NISHIDA, "High activity of binuclear cobalt(II) complex for ethylene evolution from 1-aminocyclopropane-1-carboxylic acid in the presence of hydrogen peroxide," *Z. Naturforsch., C* **54**, 534-542 (1999).

W. OKUTSU, S. ITO and Y. NISHIDA, "Electrospray mass spectrometry of the peroxide adduct of a monomeric Fe(III) complex containing a phenol group," *Inorg. Chem. Commun.* **2**, 308-310 (1999).

Y. SASAKI, T. KOBAYASHI, S. OHBA, H. MASUDA, H. EINAGA and Y. NISHIDA, "Interaction between the peroxide ion and acetato moiety of the ligand system in a cobalt complex with a binucleating ligand," *Inorg. Chem. Commun.* **2**, 244-246 (1999).

Y. NISHIDA, M. KUNITA and S. NISHINO, "Mechanism of DNA cleavage due to green cobalt(II)-bleomycin hydroperoxide irradiated by visible light," *Inorg. Chem. Commun.* **2**, 156-157 (1999).

S. NISHINO, S. OHBA, H. MATSUSHIMA, T. TOKII and Y. NISHIDA, "Selective dioxygenation of cyclohexane catalyzed by hydrogen peroxide and binuclear iron(III) complexes with μ -alkoxo bridge," *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1509-1514 (1999).

S. NISHINO, M. KUNITA, T. KOBAYASHI, S. ITO and Y. NISHIDA, "Structural variety of copper(II)-peroxide adducts and its relevance to DNA cleavage," *Z. Naturforsch., C* **54**, 94-99 (1999).

B-3) 総説、著書

Y. NISHIDA, "Important role of substrate in activation of dioxygen in biological oxygenase," *Trends Inorg. Chem.* **5**, 89-103 (1998).

Y. NISHIDA, "New insight into oxidative DNA cleavage reaction catalyzed by metal compounds," *Recent Res. Dev. Pure Appl. Chem.* **3**, 123 (1999).

Y. NISHIDA, "Structure and function of free iron ion in biological system and their model compounds," *Recent Res. Dev. Pure Appl. Chem.* **3**, 103 (1999).

C) 研究活動の課題と展望

金属錯体による酸素分子の活性化の機構の解明に全力を入れ、努力してきた。わたくしの新しい機構は従来のものとは全く違った観点から考察されており、これまでの酸化反応の機構を一変させるものである。その新しい機構の実験的な証明や、計算による証拠固めを行っているが、最近までの結果ではほぼ満足のいく結果であると思っている。いくつかの系では推定された中間体がなかなかESI-Mass法で掴まらないが、これもそれが活性種と考えれば、仕方のないことかもしれない。将来、何か別の手段で検出を試みたいと思っている。

海老原 昌 弘 (助教授) *)

A-1) 専門領域：錯体化学

A-2) 研究課題：

- a) 新奇イリジウム複核錯体の合成に関する研究
- b) 第9族三核クラスター錯体の電子状態と反応性に関する研究

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 報告例の非常に少ないランタン型イリジウム複核錯体の合成法を開発し、その物性を明らかにすべく研究を行ってきた。市販の塩化イリジウム酸から1段階反応でイリジウム原子間に単結合を持つイリジウム(II)複核錯体を合成する方法を見だし、さらにこれにより合成した複核錯体の軸位の配位子を様々に変化させることにより電子状態が変化することを明らかにした。
- b) 金属クラスター骨格の1つの基本形である三角型の第9族三核クラスター錯体の電子状態に関して研究を行い、酸化による構造変化、¹H NMR常磁性シフト、DFT計算などによりそのHOMOの軌道を明らかにした。また、これらの錯体の反応性に関しての研究も行い、銀(I)塩やハロゲンとの反応によりこれらがコバルト-コバルト間を架橋した構造が生成することを明らかにした。

B-1) 学術論文

N. KANEMATSU, M. EBIHARA and T. KAWAMURA, "Preparation, structure and electrochemical behavior of dinuclear cyclooctadiene-chelated Ir(I) complexes with 2-aminopyridinato bridges," *Inorg. Chim. Acta* **292**, 244-248 (1999).

N. KANEMATSU, M. EBIHARA and T. KAWAMURA, "A one-step synthesis of an Ir(II) dinuclear complex. Preparation, structures and properties of bis(μ -acetato)dichlorodicarbonyldiiridium(II) complexes," *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 4413-4417 (1999)

S. KATO, N. KITAOKA, O. NIYOMURA, Y. KITOH, T. KANDA and M. EBIHARA, "Heavy Alkali Metal Arenedithiocarboxylates: Dimeric Structure and Nonbonding Interaction Between The Metals and Aromatic Carbons," *Inorg. Chem.* **38**, 496-506 (1999).

C) 研究活動の課題と展望

近年、金属クラスター骨格を用いた新たな3次元ネットワーク系の構築が盛んに行われている。ランタン型イリジウム複核錯体は同族のロジウム複核錯体と比べて合成例が極めて少ない。一般的に、金属原子間、金属原子-配位子間の結合は周期表下位の原子同士で強くなることが期待でき、報告されているロジウム錯体の性質から考えてイリジウム錯体ではより強い相互作用による新たな性質が期待される。以上の点から、まず現在はまだ確立されていない合成法を開発することが必要である。第1段階としての複核錯体ユニットの合成に成功しているので、これをさらに発展させ多くのイリジウム複核錯体を合成し、新たなイリジウム錯体の化学を展開させて行きたい。

*) 1999年4月1日着任

錯体触媒研究部門

塩谷光彦(教授)*)

A-1) 専門領域：生体分子科学

A-2) 研究課題：

- a) 金属錯生成により塩基対を形成する人工DNAの合成と機能化
- b) 環状ペプチド金属錯体の合成法の開発
- c) DNA上に集積する自発的集合型金属錯体：金属アンチセンス法による遺伝子発現制御，DNAを環状に取り囲む自発的集合型金属錯体，鋳型DNAの情報転写・複製システム
- d) 集積型金属錯体の合成・構造・機能
- e) 金属錯体を用いた抗HIV活性化化合物の開発

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 金属錯生成により塩基対を形成する人工DNAの合成と機能化：本研究では，DNAのアルファベットを拡張することによる遺伝子コントロールを目指し，金属錯生成により塩基対を形成する人工DNAを設計，合成した。この人工DNAでは，天然の核酸塩基に代わり，金属イオンと錯体を形成する *o*-phenylenediamine，catechol，*o*-aminophenolなどを導入することにより，水素結合ではなく金属錯生成により塩基対を形成する。よって，金属イオンの種類，酸化数，濃度などによって，DNA二重らせん構造の安定性や高次構造が大きく変化すると考えられ，遺伝子発現制御への応用が期待される。今年度は，上記3種の金属配位子型ヌクレオシドの合成ルートを確立し，アミダイト法によるオリゴヌクレオチドへの導入を行った。現在，これらの金属イオン存在下の性質を検討中である。
- b) 環状ペプチド金属錯体の合成法の開発：環状ペプチドは，一般的に環化反応の収率が低いため，環状ペプチドを用いる生体機能の制御あるいは機能性分子の創製は立ち遅れていた。本研究では，金属キレート能を有するL-システインと，グリシンの繰り返し配列を含む様々なサイズを持った直鎖状および環状ペプチドを，高い収率で合成することに成功した。金属錯体の種類やアミノ酸の種類に関わらず本手法が適用できれば，様々な環状ペプチド金属錯体の合成が可能となると考えられる。本研究で合成された環状ペプチド金属錯体は，環状ペプチド部分の立体構造に加え，正電荷を帯びた金属錯体部分をもつため，様々なアニオン種(無機イオン，有機アニオン，DNA)との相互作用が観察された。
- c) DNA上に集積する自発的集合型金属錯体：プログラムされた情報をもとに，分子を可逆的に集積化することができれば，分子素子，分子メモリー，テイラーメイドの触媒などの新しい構築原理が創出されると期待される。DNAは，生体中で塩基配列をもとにプログラムを担う分子として働いている。本研究は，DNAの塩基配列を鋳型として可逆的に集積する分子システムを構築することを目的としている。二つの金属配位部位と核酸塩基を有するモノマーが，鋳型となるDNA上に金属錯体を形成しながら集積化することにより，塩基配列に相補的なモノマーの配列化が起こることを明らかにしつつある。DNAの主鎖を形成するリン酸ジエステル結合の代わりに金属錯形成によりモノマー核酸がテンプレートDNA上に自発的に集合し，二重らせん構造を形成する人工核酸の創製にも着手し，合成方法を確立した。これらの集積型人工DNAと天然型DNAの相互作用が，融解実験や円二色性スペク

トル測定などから明らかになった。

- d) 集積型金属錯体の合成・構造・機能：(1) 亜鉛イオンと、二つの bidentate な金属配位部位をもつ含窒素芳香族配位子から、四角型の亜鉛四核錯体が定量的に生成した。この錯体は、自然分晶しており、一つの結晶内には一方の光学活性体のみが含まれていた。これは、亜鉛複核錯体として亜鉛上のキラリティーと亜鉛間の相対的立体配置が完全にコントロールされた最初の例である。キラリティーを有する金属イオンとアキラルな配位子から直接光学活性な化合物を創出することは困難と考えられていたが、今回の結果により、合成法に関する非常に重要な知見が得られた。不斉場を提供する化合物として、今後その機能化を図る予定である。(2) 銀イオンと、三つの bidentate な金属配位部位をもつ含窒素芳香族配位子から、10個の銀イオンと10個の配位子から成る 20-gon を単位ユニットとするヘキサゴナルな 3 次元ポリマー錯体が得られた。しかもこのネットワーク二つがお互いに interpenetrating している珍しい構造をとっていることが X 線結晶解析から明らかになった。それぞれのネットワークにはらせん構造も含まれており、お互いに鏡像体の関係(全体ではラセミ体)になっている。これは、編み目状のポリマーが interpenetrating している非常に稀な例であり、どのような性質をもっているか興味を持たれる。
- e) 金属錯体を用いた抗 HIV 活性化合物の開発：これまでに、種々の大環状ポリアミン亜鉛錯体が抗エイズ活性をもつことを見出し、活性構造相関を検討してきた。その結果、単核の亜鉛錯体の Selectivity Index は 10 程度であるが、これを芳香族化合物をスペーサーとする二量体にするにより、数万のオーダーまで上昇することがわかった。メカニズムについては、CXCR4 のアンタゴニストであることが生化学的な実験より明らかになった。

B-1) 学術論文

H. KUROSAKI, K. HAYASHI, Y. ICHIKAWA, M. GOTO, K. INADA, I. TANIGUCHI, M. SHIONOYA and E. KIMURA, "New Robust Bleomycin Analogues: Synthesis, Spectroscopy, and Crystal Structures of the Copper(II) Complexes," *Inorg. Chem.* **38**, 2824-2832 (1999).

H. KUROSAKI, Y. ICHIKAWA, K. HAYASHI, M. SUMI, Y. TANAKA, M. GOTO, E. KIMURA and M. SHIONOYA, "Synthesis and Spectroscopic and Redox Properties, and DNA Cleavage Activity of Low-spin Iron(III) Complexes of Bleomycin Models," *Inorg. Chim. Acta* **294**, 56-61 (1999).

K. TANAKA and M. SHIONOYA, "Synthesis of a Novel Nucleoside for Alternative DNA Base Pairing through Metal Complexation," *J. Org. Chem.* **64**, 5002-5003 (1999).

K. TANAKA, K. SHIGEMORI and M. SHIONOYA, "Cyclic Metallopeptides, cyclo[-Gly-L-Cys(terpyPt^{II})-]_nCl_n," *Chem. Commun.* 2475-2476 (1999).

B-2) 国際会議のプロシーディングス

K. TANAKA, H. CAO, M. TASAKA and M. SHIONOYA, "Artificial DNAs with Metal Assisted Base Pairs," *Nucleic Acids, Symp. Ser.* **42**, 111-112 (1999).

B-4) 招待講演

塩谷光彦, 「人工DNAの合成と機能化」, 第29回中部化学関係学協会支部連合秋季大会, 豊橋技術科学大学, 1998年10月.

M. SHIONOYA, "Molecular Design of Artificial DNAs," The 62nd Okazaki Conference, Okazaki, January 1999.

塩谷光彦, 「生体分子の再構築:人工DNA・人工ペプチド」, 第15回機能性ホスト・ゲスト研究会, 理研, 1999年3月.

塩谷光彦, 「人工DNAの設計と合成」, 日本薬学会1999年春季年会, 徳島大学, 1999年3月.

塩谷光彦, 「DNAを標的とする機能性分子の設計と合成」, 第3回がん分子標的治療研究会総会, 福岡, 1999年6月.

塩谷光彦, 「生命からの発想を原点とする新しい機能分子構築:人工DNA, 人工ペプチド」, 生物無機化学研究会・生体機能関連化学若手の会サマーセミナー, 福岡, 1999年8月.

塩谷光彦, 「金属イオンが誘起する非天然型二重鎖DNA」, 日本化学会秋季年会, 北海道大学, 1999年9月.

塩谷光彦, 「金属イオンを用いたDNA・ペプチドの機能化」, 北里大学理学部セミナー, 北里大学理学部, 1999年11月.

B-6) 学会および社会的活動

学協会役員、委員

日本化学会生体機能関連化学部会若手の会中国四国支部幹事(1993-1995).

日本化学会生体機能関連化学部会幹事(1995-).

錯体化学研究会運営委員(1997-1999).

日本化学会生命化学研究会理事(1998-).

錯体化学研究会将来計画委員(1999-).

日本化学会常任理事(1999-).

学会の組織委員

日本化学会生体機能関連化学講習会実行委員長(1996).

The 8th Pre-ICBIC Okazaki Symposium 組織委員(1997).

Asian Academy Seminar 組織委員会事務局(1997).

第1回日本化学会生命化学研究会シンポジウム実行委員長(1998-1999).

Pacificchem 2000 Session Organizer (2 sessions) (1999-2000).

学術雑誌編集委員

日本薬学会ファルマシアトピックス専門委員(1993 ~ 1995).

European Journal of Pharmaceutical Science, Guest Editor (1998).

Coordination Chemistry Reviews, Guest Editor (1998-).

B-7) 他大学での講義

名古屋大学工学部, 「生命と金属イオン」, 1999年7月.

C) 研究活動の課題と展望

生物は最も高次の機能をもつ分子の集合体であり, 原子・分子のレベルからマクロな組織に至る構造の階層性と機能の階層性が極めて密接に対応している。当研究室では, 生物に見られる高次の構造・機能を発想の原点と

する，あらゆる元素の特性を生かした機能分子（生体酵素様触媒，医薬品，バイオマテリアル），およびそれらが有機的に連携した機能分子システム（情報転写，自己複製，多段階反応）の創製を目指している。新しい機能分子システムの世界を切り拓くには，複数の原子や分子を結びつけたり電子やエネルギーを受け渡す機能をもつ金属イオンを含めた，あらゆる元素を組み合わせた自由度の大きい分子設計を行い，それに「情報」を生産したり制御したりする機能を与えることが必要であろう。

*) 1999 年 4 月 1 日 東京大学大学院理学系研究科教授

錯体物性研究部門

田 中 晃 二 (教授)

A-1) 専門領域：錯体化学

A-2) 研究課題：

- 二酸化炭素由来の金属 - CO 結合の還元的活性化を利用した反応系の開発
- プロトン濃度勾配からの自由エネルギー変換反応の開発
- 金属錯体の酸化還元反応を利用した物質変換

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- 2分子の二酸化炭素から金属 - カルボニル錯体と炭酸イオンへの二酸化炭素の還元的不均化反応の高速化に成功した。さらに二酸化炭素由来の金属 - カルボニル結合を切断（一酸化炭素発生）させることなく、その結合を還元的に活性化させる方法論を確立させた。その結果、化学的には不活性と考えられていた4級アルキルアンモニウム塩を極めて効率の良いアルキル化試薬として反応させることが可能となり、二酸化炭素を1段の反応で選択的かつ触媒的にケトン、 α -ケト酸および α -ジケトンに還元する反応を確立させた。
- 細胞膜内外のプロトン濃度勾配を利用したATP合成は生体系が持つ最も基本的なエネルギー変換反応である。我々はプロトン濃度変化に依存して金属錯体上でアコ、ヒドロキソ、オキソ基の平衡反応を起こさせ、その平衡反応に配位子の酸化還元反応を共役させることにより、金属錯体の酸化還元反応を溶液のプロトン濃度変化のみで制御しうる反応系を構築させた。その結果、中和反応で放出される自由エネルギー（中和熱）の90%以上を電流として反応系外に取り出すことに成功した。この研究は酸塩基の中和反応で発生する自由エネルギーを熱を経由させることなく電気エネルギーに変換した初めて反応である。
- プロトン濃度に依存したアコ金属錯体とヒドロキソ金属錯体との可逆反応にチオレン配位子の酸化還元反応を共役させるとチオレン配位子のイオウ上に電子が蓄積され、酸素付加が起こることを見出した。この反応は物質の酸素酸化に対して基本的な概念を提供することが期待される。一方、近接した2つの金属錯体上でアコ、ヒドロキソおよびオキソ基の変換を行うと極めて良好な水の4電子酸化反応の触媒となることを見出した。

B-1) 学術論文

M. ALI, K. TANAKA and M. HAGA, "Two-electron reduction of $[(\text{bpy})_2\text{Ru}(\text{dmbbbpy})]_3\text{Ru}^{8+}$ from $(\text{BNA})_2$ via photo-induced electron transfer [dmbbbpy = 2,2'-Bis(N-methylbenzimidazole-2-yl)-4,4'-bipyridine]," *Inorg. Chem.* **37**, 6176 (1998).

T. MIZUKAWA, K. TSUGE, H. NAKAJIMA and K. TANAKA, "Selective Production of Acetone in Electrochemical Reduction of CO_2 Catalyzed by Ru-naphthyridine Complex," *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **38**, 362-363 (1999).

H. SUGIMOTO, K. TSUGE and K. TANAKA, "Double Addition of CO_2 and CH_3OH to Ruthenium Carbonyl Complex with Novel Mono-dentate Dithiolene," *Chem. Lett.* 1007-1008 (1999).

B-4) 招待講演

K. TANAKA, "Activation of CO_2 Directed toward Carbon-Carbon Bond Formation," Conference of Inorganic Chemistry,

University of Strasbourg (France), September, 1999.

K. TANAKA, "Chemical Utilization of Carbon Dioxide as a C1 resource," Conference of European school for higher studies in chemistry, polymers and material sciences, Strasbourg (France), September, 1999.

B-5) 受賞、表彰

田中晃二, 日本化学会学術賞(1999).

B-6) 学会および社会的活動

学協会役員、委員

地球環境関連研究動向の調査化学委員会委員(1990-93).

錯体化学研究会事務局長(1990-).

学会の組織委員

第 30 回錯体化学国際会議事務局長(1990-94).

第 8 回生物無機化学国際会議組織委員(1995-97).

文部省、学術振興会等の役員等

学術審議会専門委員 (科学研究費分科会)(1992-94).

文部省重点領域研究「生物無機化学」班長(1992-94).

日本学術振興会特別研究員等審査会専門委員(1996-97).

次世代研究探索研究会・物質科学系委員会委員(1997).

B-7) 他大学での講義、客員

京都大学大学院理学研究科, 「二酸化炭素還元とエネルギー変換」, 1999 年 11 月 .

金沢大学理学部, 「錯体触媒による二酸化炭素還元反応」, 1999 年 11 月 .

京都大学大学院理学研究科併任教授, 1999 年 - .

理化学研究所客員主任研究員, 1999 年 - .

University of Strasbourg, France, Visiting Professor (1999).

C) 研究活動の課題と展望

二酸化炭素は配位的不飽和な低原子価金属錯体と速やかに反応して付加体を形成する。特に, 金属- η^1 -CO₂ 錯体は容易に金属-CO 錯体に変換可能であることから, 二酸化炭素の化学的利用は金属-CO 錯体の還元的活性化の方法論の開発である。金属-CO 錯体の金属中心を還元してカルボニル基の活性化を行うと金属-CO 結合の還元的開裂(CO 発生)が起こるが, 還元型の配位子を直接CO基に結合させてカルボニル基の還元的活性化を行うと中心金属に過剰な電子の蓄積が起らず金属-CO 結合が開裂されないことが明らかとなった。このような反応系では金属-COのカルボニル炭素に求電子試薬が付加し, 1段のCO₂還元反応で複数個の炭素-炭素結合生成が可能でありCO₂がC1資源として活用しうる新たな反応系が開発が期待される。また, アコ金属錯体からのプロトン解離平衡に配位子の酸化還元反応を共役させると溶液のプロトン濃度で金属錯体の電子状態の制御が可能となる。その結果, プロトン濃度勾配から電気エネルギーへのエネルギー変換素子の開発, ならびにオキソ金属錯体を触媒とする各種の物質変換反応への応用が期待される。

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

ナノスケールやメゾ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, メゾ構造, 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・メゾ・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