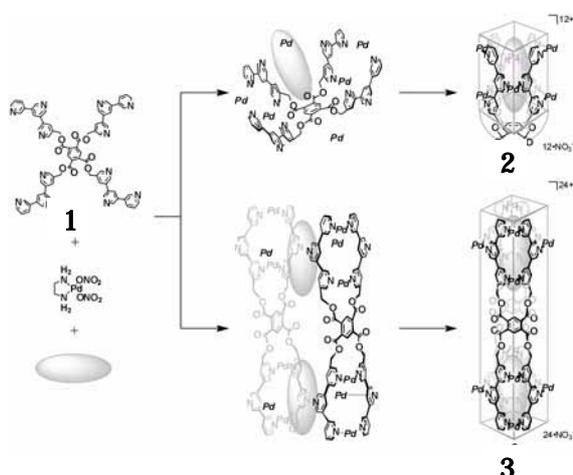


平成16年度科学研究費補助金（基盤研究（S））研究状況報告書

ふりがな		ふじた まこと					
研究代表者氏名		藤田 誠		所属研究機関・部局・職		東京大学・大学院工学系研究科・教授	
研究課題名	和文	遷移金属を活用したプログラム分子集合：ナノ領域物質群の創出と機能発現					
	英文	Programmed Molecular Self-assembly Utilizing Transition Metals : Synthesis and Function of Nano-scale Molecular Materials					
研究経費 16年度以降の総額 金額単位：千円	平成14年度	平成15年度	平成16年度	平成17年度	平成18年度	総合計	
	4,700	26,400	21,100	17,600	17,600	87,400	
研究組織（研究代表者及び研究分担者）							
氏名	所属研究機関・部局・職		現在の専門	役割分担（研究実施計画に対する分担事項）			
藤田 誠	東京大学・大学院工学系研究科・教授		有機化学・錯体化学	研究の総括（設計・合成・機能）			
河野 正規	東京大学・大学院工学系研究科・講師		結晶化学・錯体化学	構造解析・機能・物性評価			
富永 昌英	東京大学・大学院工学系研究科・助手		有機化学・高分子化学	設計・合成・機能評価			
吉澤 道人	東京大学・大学院工学系研究科・助手		有機金属化学・錯体化学	設計・合成・機能評価			
当初の研究目的（交付申請書に記載した研究目的を簡潔に記入してください。）							
<p>生体系でのDNA二重らせんやタンパクの会合構造の自発的な構築は、偶然の支配によるものではなく、生体分子の一次配列に施された設計が生体構造として出力される「プログラム分子集合」である。本研究は、結合形成に明確な方向性を持つ配位結合を活用することで、人工系における高度なプログラム分子集合を達成すること、ならびにこのような手法でナノスケール物質群を創出し、小分子にはみられない特異な機能を開拓することを目的とする。</p>							

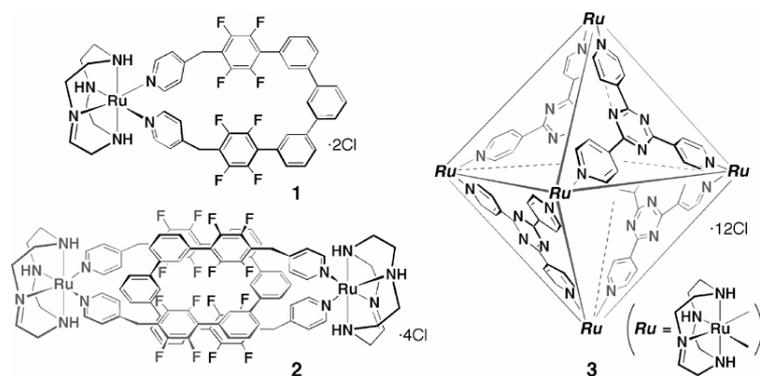
これまでの研究経過（研究の進捗状況について、必要に応じて図表等を用いながら、具体的に記入してください。）



(1) ナノチューブ型自己集合性錯体の構築：有機分子を基本骨格とした分子性ナノチューブは、有機骨格がもつ特徴を生かすことによって、イオンチャンネルや物質変換などのユニークな機能が見いだされている。当研究室では配位結合を駆動力としたチューブ構造を構築してきた。これまでに配位結合ナノチューブが、他のチューブ状化合物と比較して構造の精密制御が可能であることが分かった。4つのトリスピリジンベンゼン環に連結した新規な配位子 **1** と $(\text{en})\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ から棒状ゲスト分子の存在下、低濃度ではエンドキャップ型配位結合ナノチューブ **2** が定量的に自己集合した。一方、高濃度では **2** と少量の **3** が混合物として生成するが、結晶化によって3.0 nmの長さを持つチューブ錯体 **3** のみが得られることを明らかにした。すなわち同一の条件下（配位子、金属、ゲスト、当量比、溶媒、濃度）において、異なるチューブ構造を明確に作り分けることができたと言える（左図）。

(2) プリズム型自己組織化錯体の構築とその機能（ケト-エノール平衡制御）：本年度は、共役分子を1分子包接可能な新規の自己組織化錯体の構築とその機能の探索を行った。実際、2枚のパネル状三座配位子の間に3本のピラー（二座配位子）を立て、それらを白金錯体でつないだプリズム状錯体を自己組織化により新規に合成した。この錯体は、平面状の三次元空間を有するため、1分子の広い共役分子（トリフェニレンやピレン）を特異的に包接できた。また、平面構造と非平面構造の間に平衡が存在するゲスト分子、ジケトン誘導体では、平面構造のエノール型が非平面構造のケト型より優先的（100%）に包接された。一方、錯体を用いない場合では、エノール型とケト型の比が85:15であった。

(3) 自己集合性中空錯体における金属錯体の取り込み：金属化合物を自己集合性中空錯体 M_6L_4 内に取り込み、大きさや構造を制御してクラスターを合成すること、さらにホスト・ゲスト化合物として触媒作用や電気・磁気的性質といった多次元の機能を発現させることを目指し、光反応性遷移金属カルボニル錯体の取り込みを行った。マンガンカルボニル錯体を4分子錯体内に集積化し、X線構造解析により構造の解明に成功した。



ナノ構造を介して二つのルテニウム間に静電的相互作用が働いていることが分かった。さらに、ルテニウムを構築ブロックとして深紫色のルテニウム六核かご型分子 **3** が高効率で生成した。

(4) ルテニウムを構築ブロックとした自己集合：自己集合性化合物の機能化として、レドックス応答性や光電子移動が興味深いルテニウムの導入を行った。配位方向を制御するためにルテニウムをサイクレンで保護した。これと有機配位子から、ルテニウム単環分子 **1** がほぼ定量的に生成した。また、**1** に水を加え加熱攪拌するとルテニウム二核カテナン **2** が生成した。カテナン **2** の吸収スペクトルは、単環分子 **1** に比べてわずかに高波長側にシフトした。電気化学的 (CV) にも **1** と **2** は異なり、**2** はカテナン構造を介して二つのルテニウム間に静電的相互作用が働いていることが分かった。さらに、ルテニウムを構築ブロックとして深紫色のルテニウム六核かご型分子 **3** が高効率で生成した。

特記事項 (これまでの研究において得られた、独創性・新規性を格段に発展させる結果あるいは可能性、新たな知見、学問的・学術的なインパクト等特記すべき事項があれば記入してください。)

(1) 単離したチューブ錯体 **3** が、再び低濃度下に溶解させても **2** には戻らず、1ヶ月以上も安定に存在した。希薄溶液中では相互変換しないことから、**2** と **3** は可逆な配位結合で構成されているにもかかわらず、速度論的支配によって生成すると考えられる。また、3.0 nm の長さを有するチューブ錯体の構造を X 線結晶構造解析により決定した。これはちょうど生体膜の長さと同じであり、今後イオンチャンネルなどの応用へと展開できる可能性がある。

(2) 平面性の高いパネル配位子とピラー配位子を組み合わせることによりゲスト分子を1分子だけでなく、2分子、3分子、・・・と積層できる設計指針の基礎が出来上がった。それにより離散的空間の広がりを持つ分子の創生が可能になり、物性面で興味深い物質群の構築が可能である。

(3) これまで遷移金属錯体をかご型ホスト錯体に取り込んだ例は、当研究室のフェロセンの取り込み例を除いて前例がない。しかも、光感受性化合物であり、触媒としても期待されるマンガ錯体や鉄錯体などの報告例は皆無である。孤立空間を利用したサイズがそろったクラスター合成、および原子レベルでの構造検討は新しい試みであり、材料開発のための新たな手法となる可能性を秘めている。特筆すべき知見として、ゲストのみの結晶とかご型錯体に取り込まれたゲスト結晶では、光反応性が大きく異なる点である。これは、かご状錯体の空孔がゲストを包摂する単なる「器」としてだけではなく、かご状錯体を通した電子的效果が働いたために出現した現象であると考えられる。

(4) これまでにパラジウムや白金で組み上げてきた自己集合性化合物をレドックス活性なルテニウムに置き換えることに成功した。酸化還元を利用して、動的カテナン化の制御を実現した。また、ルテニウムを用いてかご型錯体が構築できた意義は大きく、ゲストの取り込みや反応性を、パラジウムや白金では困難であったルテニウムの酸化還元反応により制御できる可能性がある。しかも、様々な混合原子価状態をとることが期待され、金属間の協同効果が期待できる興味深い系である。

研究成果の発表状況 (この研究費による成果の発表に限り、学術誌等に発表した論文(発表予定のものを記入することも可能。)の全著者名、論文名、学協会誌名、巻(号)、最初と最後のページ、発表年(西暦)、及び国際会議、学会等における発表状況について記入してください。)

- W.-Y. Sun, M. Yoshizawa, T. Kusukawa, and M. Fujita, "Multicomponent metal-ligand self-assembly", *Curr. Opin. Chem. Biol.*, 6, 757-764(2002).
- J.-P. Bourgeois and M. Fujita, "Chemical Transformations within Isolated Nanospaces", *Aust. J. Chem.*, 55, 619-621(2002).
- D. K. Chand, K. Biradha, M. Fujita, S. Sakamoto, and K. Yamaguchi, "A molecular sphere of octahedral symmetry", *Chem. Commun.*, 2486-2487(2002).
- T. Kusukawa and M. Fujita, "A Self-Assembled M_6L_4 -type Coordination Nanocage with 2,2'-Bipyridine Ancillary Ligands. Facile Crystallization and X-ray Analysis of Shape-Selective Enclathration of Neutral Guests in the Cage", *J. Am. Chem. Soc.*, 124, 13576-13582(2002).
- W.-Y. Sun, T. Kusukawa, and M. Fujita, "Electrochemically Driven Clathration/Declathration of Ferrocene and its Derivatives by a Nanometer-Sized Coordination Cage", *J. Am. Chem. Soc.*, 124, 11570-11571(2002).
- K. Biradha, Y. Hongo, and M. Fujita, "Crystal-to-Crystal Sliding of Two-Dimensional Coordination Layers Triggered by Guest Exchange", *Angew. Chem., Int. Ed.*, 41, 3395-3398 (2002).
- K. Biradha and M. Fujita, "A Spring-like 3D-Coordination Network that Shrinks/Swells in Crystal-to-Crystal Manner upon Guest Removal and Exchange", *Angew. Chem., Int. Ed.*, 41, 3392-3395 (2002).
- A. Hori, A. Akasaka, K. Biradha, S. Sakamoto, K. Yamaguchi, and M. Fujita, "Chirality Induction through the Reversible Catenation of Coordination Rings", *Angew. Chem., Int. Ed.*, 41, 3269-3272 (2002).
- M. Tominaga, S. Tashiro, M. Aoyagi and M. Fujita, "Dynamic aspects in host-guest complexation by coordination nanotubes", *Chem. Commun.*, 2038-2039(2002).
- M. Aoyagi, S. Tashiro, M. Tominaga, K. Biradha and M. Fujita, "Spectroscopic and crystallographic studies on the stability of self-assembled coordination nanotubes", *Chem. Commun.*, 2036-2037(2002).
- K. Biradha and M. Fujita, "A "Three-in-one" Crystal of Coordination Networks", *Chem. Commun.*, 1866-1867 (2002).
- M. Yoshizawa, Y. Takeyama, T. Kusukawa, M. Fujita, "Cavity-directed, highly stereoselective [2+2] photodimerization of olefins within self-assembled coordination cages.", *Angew. Chem. Int. Ed.*, 41, 1347-1349 (2002).
- Y. Kubota, S. Sakamoto, K. Yamaguchi, M. Fujita, "Guest-induced organization of an optimal receptor from a dynamic receptor library: spectroscopic screening.", *Proc. Nat. Acad. Sci., USA*, 99, 4854-4856 (2002).
- T. Okano, M. Fumoto, T. Kusukawa, M. Fujita, "Synthesis of Optically Active Trifluoromethylated Indolizidine Derivatives via Stereoselective Radical Cyclization", *Org. Lett.*, 4, 1571-1573 (2002).
- Y. Kubota, K. Biradha, M. Fujita, Makoto, S. Sakamoto, K. Yamaguchi, "A chiral M_6L_4 cage complex assembled from a D_{2h} -symmetric ligand: self-assembly, structure, and chirality observation", *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 75, 559-565 (2002).
- T. Okano, H. Sugiura, M. Fumoto, Masataka; H. Matsubara, T. Kusukawa, M. Fujita, "Copper(I)-catalyzed addition of trifluoromethylated benzyl radicals derived from aryltrifluoroethyl bromides to terminal olefins", *J. Fluorine Chem.*, 114, 91-98 (2002).
- J.-P. Bourgeois, M. Fujita, M. Kawano, S. Sakamoto, and K. Yamaguchi, "A Cationic Guest in a 24+ Cationic Host", *J. Am. Chem. Soc.*, 125, 9263.(2003).
- M. Yoshizawa, M. Nagao, K. Umamoto, K. Biradha, M. Fujita, S. Sakamoto and K. Yamaguchi, "Side Chain-Directed Assembly of triangular Molecular panels into Tetrahedron vs. Open Cone", *Chem. Commun.*, 1808 (2003).
- S. Tashiro, M. Tominaga, T. Kusukawa, M. Kawano, S. Sakamoto, K. Yamaguchi, and M. Fujita, "PdII-directed Dynamic Assembly of a Dodecapyridine Ligand into a Mono End-capped Tube vs. a Doubly Composed Open Tube. Importance of Kinetic Control in Self-assembly", *Angew. Chem. Int. Ed.*, 42, 3267 (2003).
- C. Dietrich-Buchecker, B. Colason, M. Fujita, A. Hori, N. Geum, S. Sakamoto, K. Yamaguchi, and J.-P. Sauvage, "Quantitative Formation of [2]catenanes Using Copper(I) and Palladium(II) as Templating and Assembling Centers: The Entwining Route and the Threading Approach", *J. Am. Chem. Soc.*, 125, 5715 (2003).
- Yoshizawa, Y. Takeyama, T. Okano, and M. Fujita, "Cavity-Directed Synthesis within a Self-Assembled Coordination Cage: Highly Selective [2+2] Cross Photodimerization of Olefins", *J. Am. Chem. Soc.*, 125, 3243-3247(2003).
- A. Hori, H. Kataoka, T. Okano, S. Sakamoto, K. Yamaguchi, and M. Fujita, "Selective Coss-Catenation of Pd(II) and Pt(II) Coordination Rings", *Chem. Commun.*, 182-183(2003).
- S.-Y. Yu, H. Huang, H.-B. Liu, Z.-N. Chen, R. Zhang, and M. Fujita, "Modular Cavity-Tunable Self-Assembly of Molecular Bowls and Crowns as Structural Analogues of Calix[3]arenes", *Angew. Chem. Int. Ed.*, 42, 686-690(2003).