

## 【特別推進研究】

### 理工系（化学）



#### 研究課題名 自己組織化による単結晶性空間の構築と擬似溶液反応

東京大学・大学院工学系研究科・教授  
ふじた まこと  
藤田 誠

研究分野：錯体化学、有機化学

キーワード：自己組織化、細孔性単結晶

#### 【研究の背景・目的】

溶液化学では、自己組織化を駆動力として組み上がる中空錯体が分子認識を始めとした特異反応の誘起や不安定化学種の安定包接など様々な機能を発現することが見出されている。このような性質は、一般に分子が自由に動き回ることができる溶液中だけのものとして考えられてきた。しかし、中空錯体分子をネットワーク化し、単結晶の中に溶液と同じ流動性を持った分子空間を構築すると、結晶の中でさえも高度な分子認識が起こることが最近の研究から分かってきた。固相（結晶）での化学は、溶液化学に比して反応の多様性や分子デザインの柔軟性において劣る部分が多かったが、分子が構築する空間を介して溶液化学をそのまま転写できれば、溶液系で蓄積された知見をもとに、これまでに類を見ない精密に分子設計された固相の化学が実現できると考えられる。

本研究では、溶液系で開発した中空ホスト錯体を無限配列させ高度な分子認識空間を有する配位結合ネットワーク単結晶を構築し、この結晶内空間の化学を通して溶液化学と固相化学を統合することを目的とする。

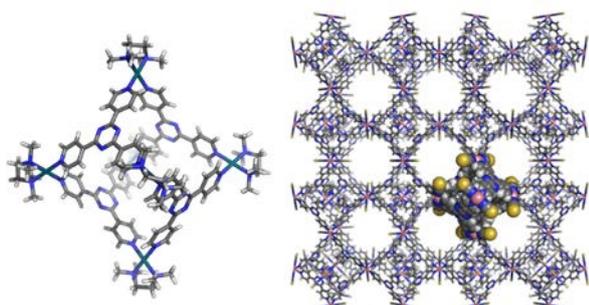


図1 溶液ケージ(左)と結晶ケージ(右)の構造。相が違って空間が示す性質は保持されている。

#### 【研究の方法】

これまでに溶液化学で開発してきた自己組織化中空錯体を金属イオンでネットワーク化することで、強い分子認識能を持った細孔性単結晶(結晶ホスト)を構築する。この結晶ホスト内の反応開発は、まず同様の分子空間を有する溶液ホストを用いて均一系で行う。溶液化学のメリットである精密な分子設計を活かして反応場の最適化をしたところで、その反応を単結晶内へと転写する。この”急がば回れ”の戦略

で、固相(不均一系)でありながら、均一系を凌ぐほどの反応の精密設計を可能にする。

また、単結晶中の反応の解析には最も優れた構造決定手段であるX線単結晶構造解析を用いることで、反応中間体の決定や未知の反応メカニズムの解明に挑戦する。この固相で得られる詳細な構造情報を再び溶液反応へとフィードバックすることで液から固、固から液への情報転写を行い、さらなる性能向上へ展開する。

#### 【期待される成果と意義】

本研究では、結晶内の流動的な擬似溶液空間(マクロには固相、ミクロでは液相)という新しい反応媒体を活用することで、これまでにない科学技術の新しい流れを生み出すと期待される。この固相と液相の統合により生まれる新しい研究分野は、実用化に極めて有利な不均一系の反応を溶液化学の柔軟性を持って開拓することができるという他にはない特徴を有している。ここで得られる研究成果は、溶液(均一系)から固相(不均一系)へのパラダイムシフトをもたらすと期待される。

#### 【当該研究課題と関連の深い論文・著書】

- [1] "Crystalline molecular flasks" Y. Inokuma, M. Kawano, M. Fujita, *Nat. Chem.* **2011**, 3, 349-358.
- [2] "Networked molecular cages as crystalline sponges for fullerenes and other guests" Y. Inokuma, T. Arai, M. Fujita, *Nat. Chem.* **2010**, 2, 780-783.
- [3] "X-ray observation of a transient hemiaminal trapped in a porous network" T. Kawamichi, T. Haneda, M. Kawano, M. Fujita, *Nature* **2009**, 461, 633-635.

#### 【研究期間と研究経費】

平成24年度-28年度  
304,500千円

#### 【ホームページ等】

<http://fujitalab.t.u-tokyo.ac.jp/>  
[mfujita@appchem.t.u-tokyo.ac.jp](mailto:mfujita@appchem.t.u-tokyo.ac.jp)