

ナノサイズの分子フラスコにおける特異な化学反応

発表者：工学系研究科応用化学専攻教授 藤田 誠

自己組織化によって一義的に組み上がる“ナノサイズの分子フラスコ”を使って、「空間で反応を特異的に制御する」という、生体内の酵素反応に匹敵する高度な合成反応を達成した。また、同じ分子フラスコ内で、化学結合が切れた瞬間を直接観測することに成功した。（詳細は別紙を参照）

4月14日付の米国科学雑誌「*Science*」発表済

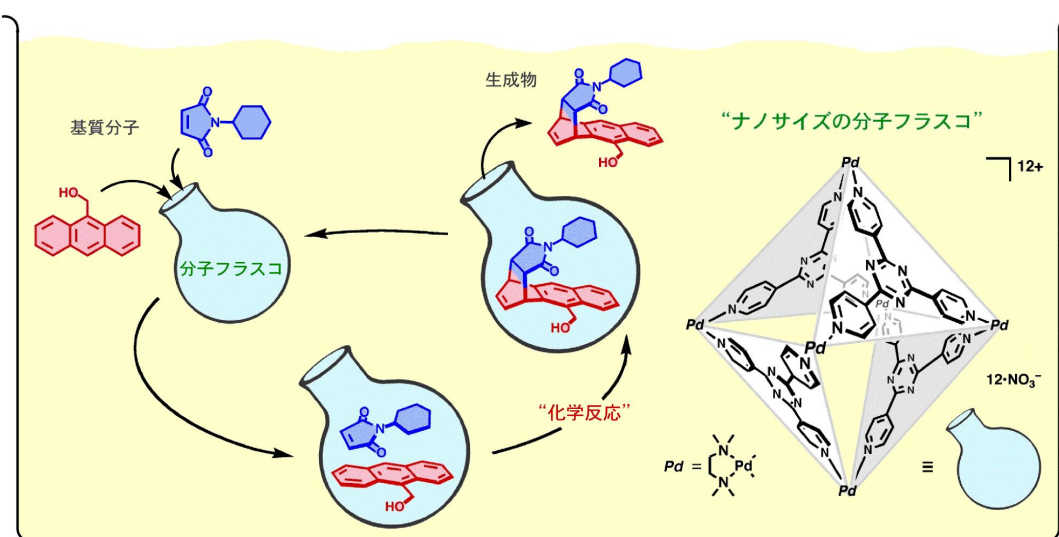
4月26日付の米国化学雑誌「*J.Am.Chem.Soc.*」ASAP(オンライン)発表済

問合せ先：工学系研究科応用化学専攻教授 藤田 誠

(1) 水中で酵素レベルの精密有機合成

生体内では、さまざまな化学反応が日々行われている。そこでは、生命活動に必要な物質を作るために、分子と分子の結合がいつも簡単に切断されたり接続されたりしている。しかもそれらは、通常のフラスコ内では起こらない穏やかな条件で、かつ、高い効率と選択性で進行している。このような生体内反応（とりわけ酵素反応）は、タンパク質に囲まれたナノサイズの“生体フラスコ”内で達成される興味深い現象である。

我々はこの仕組みに着目し、人工的に模倣することで、酵素レベルの精密有機合成を水中で達成するシステムの構築を検討してきた。今回、有機分子と金属イオンを混ぜるだけで組み上がる“ナノサイズの分子フラスコ”の内部空間を利用することで、これまで人工的に（生体的にも）作れなかった物質を、水中で高効率・高選択的に製造することに成功した（下図）。この反応は、化学反応に必要な2つの基質分子が“分子フラスコ”内に特異的に取り込まれることで達成できた。さらに、反応生成物が“分子フラスコ”から外に飛び出し、再び2つの基質分子が取り込まれる現象が、自動的に、かつ、連続的に起こる仕組みも構築した。このような仕組みは、これまで生体内でしか見られない現象であり、我々の「ナノフラスコ」を用いることで人工的に初めて達成できた。以上の研究成果は、従来法では合成困難で高コストな医薬・農薬物質の簡便で低コストな新しい合成手法として、また、水を溶媒とした環境調和型の工業触媒への利用が期待される。



(2) 化学結合が切れた瞬間

化学の醍醐味は、今まで世の中になかった新しい物質を創りだすところにある。同じ原料を使っても、反応させる条件を変えることにより、できてくる物質

も様々に変化する。それは反応途中の不安定状態がどのような形になるかに大きく依存している。このような、まさに反応が起ころうとしている不安定な中間状態をこの眼で確かめることの意義は大きい。反応経路が明瞭になり、反応の予測や設計が容易になるからである。しかし、通常そのような不安定な中間体の構造を直接見ることは大変難しい。反応途中で時間を止め、分子を静止させることが極めて難しいからである。今回我々は、ナノサイズの分子フラスコが有している大きな空孔を利用して、その内部で光化学反応により化学結合を切断した。その結果、切れた断片は空孔内のポケットに別々に捕捉され、まさに結合が切れた瞬間をX線結晶構造解析という手法により「この眼で見る」ことに成功した。

一般に有機金属錯体は、反応を加速する触媒として重要な物質である。今回我々はマンガンカルボニル錯体の光反応中間体を単結晶X線構造解析により直接見ることを試みた。まず分子フラスコに目的のゲストを包接させ、結晶化を行う。今回用いたマンガンカルボニル錯体は4分子取り込まれる。かごの中に錯体4分子だけが孤立化されたともいえる。この状態で低温下で光を照射すると、図に示すように、4分子のゲストのうち1分子のみ、マンガン-炭素の結合が切れてフリーの一酸化炭素が生成することが分かった。しかも、カルボニルが抜けた後の配位不飽和な中間体の構造がピラミッド構造であることを明らかにした。かご状錯体による特異な孤立効果により、このような不安定種が捕捉できたと考えている。一般に配位不飽和な構造は、非常に不安定で反応性に富んでいるため、分光学や理論計算により間接的な研究のみがなされてきたが、このような不安定種がX線回折により直接観察された例はこれが初めてである。

