

九州大学有機化学基礎研究センター 教授

青山 安宏

「新規“有機ゼオライト”触媒の開発」

1. 研究実施の概要

「物質は溶けてはじめて変化する」。古代ギリシャの哲人の言葉だそうである。これに影響されたのかどうかはともかく、有機化学・有機合成の分野ではもっぱら溶液が好まれてきた。分子は溶けてはじめて運動性を獲得し、反応相手に出くわすことができるとの信仰がその背景にある。反応のメカニズムや選択性を理解し、それに基づいて分子設計や反応設計を行う場合、固体表面のような複雑な集合系よりも溶けた単分子系がはるかに単純で分かりやすいことも重要であったろう。かくて、有機化学は溶液の化学が主流となり、「まずは溶かし、あとは抽出によって分離する」有機合成のプロトコールが定着した。そして、水に敏感な強酸や強塩基を無水の有機溶媒中で巧みに用いるドライな有機化学が、生体系の化学とはかなりかけ離れた形で、前世紀を通じて独自の進歩を遂げ、効率（反応収率）や選択性に関して優れた反応が多く見い出されてきた。しかしながら、単位量の目的物を得るのに、溶媒なども含めた物質が全体としてどれだけ消費され、どれだけエネルギーとマンパワーと装置とスペースと……を要し、どれだけ廃棄物を生じたのかに思いを馳せるならば、昨今の物質変換プロセスが効率的であるとはとても言いがたい。我々は固体触媒の有効利用が解決策の一つであろうと考えた。ゼオライトのような内部空孔を有する多孔体は回収・再利用性など固体の利点をもつ一方、内部が利用できないという固体の一般的な欠点を克服するものであり、特に興味深い。そればかりではない。空孔（ポア）への基質の取り込みはある意味で酵素反応に通じるものがあり、官能基の協同効果や反応選択性にも寄与するものと考えられる。我々が特に関心をもったのは、このような多孔体触媒を有機骨格をベースとして創りだすことである。有機化合物は構造や相互作用のトポロジーにおいて多様性を示し、無限の「設計」が可能である。有機多孔体触媒をブレークスルーとし、物質変換プロセスを時代の要請にも合致する形で質的に改変することが本研究の究極の目標であった。

ことの経緯を正確に記すなら、本研究は有機ゼオライトを目的としてスタートしたものではない。研究代表者はそれまで主に溶液中での分子認識（ホスト・ゲスト化学）に従事していたが、その展開として、機能性結晶の論理的なデザインを目指した「結晶工学」への参入を指向していた。目的の構造モチーフとして芳香環の積層カラムを選んだ。得られた構造はいわゆる包接体であり、芳香環の間に入り込んだゲスト分子が密な積層カラムの生成を拒んでいた。積層カラムはその後にも検討を続けたが、その点では「招かれざる客」であった空孔を触媒として利用することに視点を向けたことが本研究のスタートに繋がった。「知らぬが仏」とはよくいうが、だいそれたことを考えたと思う。というのは、この分野、つまり多孔性の有機固体など、当時（現在もそうだが）全く研究例がなかった。結晶に関する研究は山のようにある。包接体の例も枚挙に暇ない。しかしながら、固体のダイナミクスが殆ど調べられていないのである。固相の有機反応は多くの優れた例が知られている。固体の中で隣接した分子同士が反

応しても不思議はなかろう。しかしながら、触媒は異なる。触媒はターンオーバーが必要で、触媒プロセスは分子の動きや生成物 / 反応基質の交換などを伴う動的過程なのである。これが皆目分かっていない。かくて有機ゼオライトの研究は触媒化学、構造化学、超分子化学、分子集積化学、結晶化学・工学、錯体・有機金属化学、分子認識、有機化学・有機合成、物理化学などを包括した学際領域の未開拓分野を切り開く研究であり、一つ一つ山を自ら定め解明してゆく道であった。研究代表者はこれら諸分野をおおまかにはカバーできるが、結晶構造の解析と錯体化学、特に集積金属錯体の分野で専門家の参加が望まれ、名工大の増田秀樹教授にお願いした。一方、本研究は固相包接のダイナミクスを根底に含んでいるので、この分野の精密分析が欠かせず、東工大の岡畑恵雄教授にも参加いただいた。このように、本研究は九大の青山、名工大の増田、東工大の岡畑 3 グループの共同で遂行した。

その後のおおまかな経緯と研究の概要は以下のとおりである。アントラセン・ビスレゾルシンという直交性のホストを有機ゼオライトの構成分子として用いた。これが種々のゲスト分子と水素結合包接体を形成することが本研究の出発点となったが、ゲスト吸着のダイナミクス（吸着等温線と動力学）を蒸気吸着法（青山グループグループ）と水晶発振子法（岡畑）の 2 通りの方法で検討した結果、ゲスト吸着に敷居値濃度を有する典型的な相転位挙動が観測された。ゲスト不在下では空孔が維持できず、包接体においてはゲスト分子はホストにより誘導適合（induced fit）型に安定化されている。これは、反応生成物がたとえ空孔で生じてもその脱着が遅く、触媒再生に支障をきたすことから、水素結合包接体は有機ゼオライトとして不適であることが確認された。水素結合で真の多孔体を得る努力を続ける一方、より強固な相互作用として金属配位ネットワークを有する金属有機ゼオライト触媒の開発に傾注した。なお、前者に関しては、水素結合性（OH）のホストにゲスト部位（N）を導入することにより水素結合ネットワークが架橋でき、これに基づき単結晶性の多孔体を世界で始めて得ることに成功している。本論に戻り、増田グループでは水素結合により集積した金属錯体の自己組織化原理と機能発現に関して詳細な検討を行った。青山グループでは有機ゾルーゲル法とでも呼べる簡単な方法により、従前ホストの水素結合ネットワークが金属配位に変換されることを見い出した。この手法により Al^{3+} 、 Ti^{4+} 、 Zr^{4+} などのルイス酸が有機ネットワークに固定でき、得られた非晶質（アモルファス）の金属有機ゼオライトが真の多孔性とディールス・アルダー反応などに著しい触媒活性を示すことを明らかにした。例えば Zr^{4+} ホストは比表面積 $200 \text{ m}^2/\text{g}$ と平均空孔サイズ 0.7 nm を有し、ゲスト吸着はラングミュア型であり、アクロレイン-1,3-シクロヘキサジエンの反応に対する触媒活性は対応する均一（可溶性）の Zr^{4+} 錯体に比べて 200 倍も高い。触媒は容易に回収・再利用でき、生成物への金属の漏れは見られないことから、ディールス・アルダーのような典型的な合成反応が触媒を詰めたカラムを用いてフロー法で行うことができるようになった。

希土類のランタンを同様な方法で固定化した La^{3+} ホストはランタンのルイス酸性に加えて配位オキシアニオンの塩基性が発揮され、ケトンのエノール化を促進する。その結果、マイケル付加やアルドール縮合などに対する良好な固体触媒となる。特に注目すべきは、 La^{3+} ホストの金属配位ネットワークは加水分解を受けず、そのため反応を水のなかで行うことができる点である。水中からも効率的な基質（ケトン）のへの取り込みがあり、酸（ La^{3+} ）と塩基（ O^- ）の協同的な活性化によりケトンはエノール化を受け、エノール受容体としてのアルデヒドが存在する場合にはアルドール縮合が触媒的に進行する。そして、ホストが真に多孔体であるために生成物の空孔からの脱離も速く、かくて触媒はターンオーバーを起こすことになる。少なくとも形式的には、何と、酵素触媒によく似ていることだろう。多孔質酵素モデルとでも呼べる回収・再利用可能な固体触媒の作用によりアルドール縮合やマイケル付加などの基本的な C-C 結合生成反応が水中で、しかも、カラム（フロー）法により行えるようになった。ただ、問題もある。 Zr^{4+} ホストをフリーデル・クラフツ反応などに適用すると、生成したカチオン性の中間体がホストの電子豊富なレゾルシン環を攻撃してしまう。 La^{3+} ホストをホルムアルデヒドの反応に適用する際にもカチオン中間体によるホストのヒドロキシメチル化が起こった。見方によっては、ホストの構造を改善しさえすれば、広範な反応に用いることのできる有機ゼオライトが得られるだろうことを意味している。

La^{3+} ホストの金属配位ネットワークが水に対して安定なことは、ランタンの単純なアルコキシドやフェノキシドが容易に加水分解を受けることを考えると意外なことであり、これも多点相互作用の効果であろう。水は極性相互作用を妨害すると考えられているが、ここではむしろ促進者、安定化剤になっている。酸・塩基の協同効果も ”水なればこそ” の感もある。有機溶媒中では酸塩基はすぐに結合（中和）し、不活性化してしまう。水中では、水との相互作用により中和を抑制し、上に述べたような基質に対する協同的な作業が可能になるのであろう。水中での極性相互作用をさらに検討すべく、モデルとして糖を選んだ。糖は電荷をもたず、極めて高い親水性を有しており、水中で重要な疎水性効果や静電相互作用の寄与を最小限に抑えられるからである。大環状骨格（カリックスレゾルカレン）を用いて 8 個の糖鎖を固定した糖クラスター化合物はリン酸イオンにより凝集するなど、驚くべき多点水素結合能を示した。糖鎖は細胞表面で種々の認識過程に関わっており、糖鎖と受容体（レセプター）との特異的な相互作用を利用した肝細胞への薬物や遺伝子の指向運搬（デリバリー）にも成功し、細胞認識に水中での多点相互作用を基盤とした新たな戦略を提供することもできた。

ルイス酸触媒反応から塩基触媒反応へと展開し、酸化還元反応が次の大きな目標となった。錯体型の金属有機ゼオライトから有機金属型への移行ともいえる。このためにはホスフィンなど低原子価の安定に必要なソフトな配位子をネットワーク化する必要がある。ここではランタンをネットワーク介助者とする方法を用いた。すなわち、

トリフェニルホスフィンのモノカルボン酸誘導体と La^{3+} との錯形成により生じるトリス(トリフェニルホスフィン)誘導体をネットワーク化剤とする方法であり、これにより Pd^{2+} や Ru^{2+} などの遷移金属を固定化することができる。得られたものは比較的小さな空孔を有する多孔体であり。水や CO_2 などの小分子を可逆的に取り込む。エチレンもそのような分子であり、 Pd^{2+} -ホスト用いると効率は高くはないが、ワッカー型の触媒反応が進行する。

増田グループでは水素結合能のある種々の金属錯体を合成し、水素結合による集積・組織化がどのような構造を誘起し、どのような機能を生み出すのかについて詳細な検討を行った。従来、集積金属錯体、水素結合集積体は別個に膨大な研究がなされてきたが、両者の協同効果を意図的に調べた研究はあまり例がない。ここでは金属部位と水素結合モチーフが現れることが見い出されている。さらに、水素結合を利用した組織化によりプロトン移動と電子移動を共役(カップル)させることにも成功しており、構造設計や機能設計に新たな指針を提供した。

岡畑グループは包接現象の解析に水晶発振子(QCM、Quartz Crystal Microbalance)法により取り組んだ。我々の方法は蒸気吸着法であり、容積が既知の密閉容器にホストを入れ、これに一定量のゲスト蒸気を導入する。ホストへの吸着は容器内のゲスト蒸気の圧力変化に反映され、これによって吸着ゲスト量が知れる。これと異なり、QCMは重量法である。ホストを塗布した水晶板の発振周波数は重量に依存し、ゲストの吸着は周波数の変化に反映される。従って蒸気吸着法とQCM法はお互いに相補的であるが、後者においてはサンプルの必要量が μg 単位と極微量であることが利点である。実際には種々の水素結合ホスト系のゲスト吸着挙動を測定し、ゲスト吸着がゲスト濃度(圧)について敷居値をもつことを明らかにした。これは、ゲストの取り込みがホストに関してアロステリック型の協同効果であることを示しており、協同効果の程度や吸着の速度を定量的に評価することにも成功した。

全般的に振り返ってみれば、多孔質有機固体触媒という前例の全くない課題にとり組み、初期の成果を挙げ、この重要な未開拓分野に鋤を入れることができたと思う。

2 . 主な研究成果

(1) 論文発表 (国内雑誌 1 2 件、海外雑誌 3 3 件)

Y. Aoyama, Y. Imai, K. Endo, K. Kobayashi

"Use of Supramolecular Cavities Maintained by Hydrogen-Bonded Network in Molecular Crystals as a Novel Binding Site for Guests in Water. The Solid-State Host-Guest Complexation of a Biosresorcinol Derivative of Anthracene"

Tetrahedron, **1995**, 51, 343-352.

Y. Aoyama, K. Endo, K. Kobayashi, H. Masuda

"Hydrogen-Bonded Network and Enforced Supramolecular Cavities in Molecular Crystals: An Orthogonal Aromatic-Triad Strategy. Guest-Binding, Molecular Recognition, and Molecular Alignment Properties of a Bisresorcinol Derivative of Anthracene in the Crystalline State"

Supramol. Chem. **1995**, 4, 229-241.

K. Endo, T. Sawaki, M. Koyanagi, K. Kobayashi, H. Masuda, Y. Aoyama

"Guest-Binding Properties of Organic Crystals Having an Extensive Hydrogen-Bonded Network: An Orthogonal Anthracene-Bis(resorcinol) Derivative as a Functional Organic Analog of Zeolites"

J. Am. Chem. Soc. **1995**, 117, 8341-8352

Y. Kikuchi, Y. Aoyama

"Interaction of Achiral Host and Guest in a Chiral Solvent as Studied by Circular Dichroism Spectroscopy. Complexation of Esters and Ethers with Calix[4]resorcarene in Limonene"

Supramol. Chem. **1996**, 7, 147-152

Y. Kikuchi, Y. Aoyama

"CH- Interaction as an Important Driving Force of Host-Guest Complexation. Further Evidence for the Selective Incorporation of Alkyl Groups in Polyhydroxy Aromatic Cavity of Calix[4]resorcarene Host"

Bull. Chem. Soc. Jpn. **1996**, 69, 217-220.

Y. Aoyama, K. Endo, T. Anzai, Y. Yamaguchi, T. Sawaki, K. Kobayashi, N. Kanehisa, H. Hashimoto, Y. Kai, H. Masuda

"Crystal Engineering of Stacked Aromatic Columns. Three-Dimensional Control of the Alignment of Orthogonal Aromatic Triads and Guest Quinones via Self-Assembly of Hydrogen-Bonded Networks"

J. Am. Chem. Soc. **1996**, 118, 5562-5571

K. Aoyagi, T. Haga, H. Toi, Y. Aoyama, T. Mizutani, H. Ogoshi

"Electron Deficient Porphyrins. III. Facile Synthesis of Perfluoroalkylporphyrins Including Water-Soluble Porphyrins"

Bull. Chem. Soc. Jpn. **1997**, 70, 937-943

K. Endo, T. Ezuhara, M. Koyanagi, H. Masuda, Y. Aoyama

"Functional Self-Assembly of Hydrogen-Bonded Networks. Construction of Aromatic Stacks and Columns and Cavity-Size Control via Flexible Interaction of 1D Chains Having Orthogonal Aromatic Substituents"

J. Am. Chem. Soc. **1997**, 119, 499-505

K. Endo, T. Koike, T. Sawaki, O. Hayashida, H. Masuda, Y. Aoyama

"Catalysis by Organic Solids. Stereoselective Diels-Alder Reactions Promoted by Microporous Molecular Crystals Having an Extensive Hydrogen-Bonded Network"

J. Am. Chem. Soc. **1997**, 119, 4117-4122

T. Fujimoto, C. Shimizu, O. Hayashida, Y. Aoyama

"Solution-to-Surface Molecular Delivery System Using a Macrocyclic Sugar Cluster. Sugar-Directed Adsorption of Guests in Water on Polar Solid Surfaces"

J. Am. Chem. Soc. **1997**, 119, 6676-6677

K. Oshima, E. Kitazono, Y. Aoyama

"Complexation-Induced Activation of Sugar OH Groups. Regioselective Alkylation of Methyl Fucopyranoside via Cyclic Phenylboronate in the Presence of Amine"

Tetrahedron Lett. **1997**, 38, 501-504

T. Fujimoto, C. Shimizu, O. Hayashida, Y. Aoyama

"Octa(galactose) Derivative of Calix[4]resorcarene as a Versatile Host in Water"

Gazzetta Chim. Ital. **1997**, 127, 749-752

- T. Sawaki, K. Endo, K. Kobayashi, O. Hayashida, Y. Aoyama,
"Catalysis by Organic Solids. Stereoselective Intramolecular Ene Reaction of Citronellal Promoted by Microporous Molecular Crystals Having an Extensive Hydrogen Bonded Network"
Bull. Chem. Soc. Jpn. **1997**, *70*, 3075-3079
- O. Hayashida, C. Shimizu, T. Fujimoto, Y. Aoyama
"Surface Plasmon Resonance Study on the Interaction of Immobilized Macrocyclic Sugar Clusters with Lectins and water-Soluble Polymers"
Chem. Lett. **1998**, 13-14
- T. Fujimoto, C. Shimizu, O. Hayashida, Y. Aoyama
"Ternary Complexation Involving Proteins. Molecular Transport to Saccharide-Binding Proteins Using Macrocyclic Sachcharide Cluster as Specific Transporter"
J. Am. Chem. Soc. **1998**, *120*, 601-602
- T. Ezuhara, K. Endo, O. Hayashida, Y. Aoyama
"Metal-Induced Alignment of an Orthogonal Anthracen-Pyrimidine Derivative. Cooperation of Metal Coordination, Hydrogen Bonding, and Aromatic Stacking in the Buildup of One-, Two-, and Three-Dimensional Networks"
New J. Chem. **1998**, *22*, 183-188
- M. Mizutani, K. Jitsukawa, H. Masuda, Y. Aoyama, H. Einaga
"Foramation of a Novel Diaqua Disodium Tetrakis(1-methyluracilato)palladium Complex with a Unique Supramolecular Channel Structure"
Chem. Lett. **1998**, 663-664
- K. Kobayashi, M. Koyanagi, K. Endo, H. Masuda, Y. Aoyama
"Self-Assembly of Porphyrin Arrays by Hydrogen Bonding in the Solid State. An Orthogonal Porphyrin-Resorcinol System"
Chem. Eur. J. **1998**, *4*, 417-424
- K. Ariga, K. Isoyama, O. Hayashida, Y. Aoyama, Y. Okahata
"A QCM Study on Adsorption of Macrocyclic Sugar-Cluster to Variously-Functionalized Monolayers"
Chem. Lett. **1998**, 1007-1008
- T. Sawaki, T. Dewa, Y. Aoyama
"Immobilization of Soluble Metal Complex with a Hydrogen-Bonded Organic Network as a Supporter. A Simple Route to Microporous Solid Lewis Acid Catalysts"
J. Am. Chem. Soc. **1998**, *120*, 8539-8540
- T. Dewa, K. Endo, Y. Aoyama
"Dynamic Aspect of Lattice Inclusion Complexation Involving a Phase Change. Equilibrium, Kinetics, and Energetics of Guest-Binding to a Hydrogn-Bonded Flexible Organic Network"
J. Am. Chem. Soc. **1998**, *120*, 8933-8940.
- Y. Aoyama, Y. Matsuda, J. Chuleerarak, K. Nishiyama, T. Fujimoto, K. Fujimoto, T. Shimizu, O. Hayashida
"Molecular Delivery Systems Using Macrocyclic Sugar Clusters"
Pure Appl. Chem. **1998**, *70*, 2379-2384
- K. Oshima, Y. Aoyama
"Regiospecific Glycosidation of Unprotected Sugars via Arylboronic Activation"
J. Am. Chem. Soc. **1999**, *121*, 2315-2316
- T. Ezuhara, K. Endo, Y. Aoyama
"Helical Coordination Polymers from Achiral Components in Crystals. Homochiral Crystallization, Homochiral Helix Winding in the Solid State, and Chirality Control by Seeding"
J. Am. Chem. Soc. **1999**, *121*, 3279-3283
- T. Sawaki, Y. Aoyama
"Immobilization of a Soluble Metal Complex in an Organic Network. Remarkable Catalytic Performance of a Porous Dialkoxyzirconium Polyphenoxide as a Functional Organic Zeolite Analogue"
J. Am. Chem. Soc. **1999**, *121*, 4793-4798

- T. Saiki, Y. Aoyama
"Incorporation of La^{3+} in an Organic Network. A Polyphenol-Derived Solid Bronsted-Base Catalyst"
Chem. Lett. **1999**, 797-798
- K. Tanaka, K. Endo, Y. Aoyama
"A Hydrogen-Bonded Molecular Ladder. The Crystal Structure and Guest-Binding Properties of a Bishydroquinone Derivative of Anthracene"
Chem. Lett. **1999**, 887-888
- O. Hayashida, K. Nishiyama, Y. Matsuda, Y. Aoyama
"Preparation and Host-Guest Interactions of Novel Macrocyclic Sugar Clusters Having Mono- and Oligosaccharides"
Tetrahedron Lett. **1999**, 40, 34-7-3410
- K. Fujimoto, O. Hayashida, ., C.-T. Guo, K. I.-P. J. Hidari, Y. Suzuki
"A Macrocyclic Sialic Acid as a Host, as an Adsorbate, and as a Ligand for Lectin and Virus"
Chem. Lett. **1999**, 1259-1260
- O. Hayashida, M.Kato, K. Akagi, Y. Aoyama
"Interaction of Sugars and Anions in Water via Hydrogen Bonding. Chain-Length Dependent Agglutination of Oligosaccharide Clusters Induced by Multivalent Anion Binding"
J. Am. Chem. Soc. **1999**, 121, 11597-11598
- K. Ariga, K. Endo, Y. Aoyama, Y. Okahata
"QCM Analyses on Adsorption of Gaseous Guests to Cast Films of Porphyrin-Resorcinol Derivatives"
Colloid and Surfaces **2000**, 169, 177-186
- T. Saiki, T. Dewa, Y. Aoyama
"A Hydrogen-Bonded Organic Network with Appended Chiral Metal Complexes"
Mol. Cryst. Liq. Cryst. **2000**, 342, 241-248
- T. Dewa, Y. Aoyama
"Ligand Control of the Catalytic Activities of Al^{3+} -Immobilized Solid Lewis Acids"
J. Mol. Catal. A, Chemical **2000**, 152, 257-260
- G. Arena, A. Contino, T. Fujimoto, D. Sciotto, Y. Aoyama
" ^1H NMR and Calorimetric Studies of the Inclusion of Trimethylammonium Cations into water-Soluble Calixresorcinarenes"
Supramol. Chem. **2000**, 11, 279-288
- T. Ezuhara, K. Endo, K. Matsuda, Y. Aoyama
"One-Dimensional Chains Consisting of Copper(I) Ion and Orthogonal Anthracene-Pyrimidine Derivative: Hierarchical Formation of High-Dimensional Networks and Their Magnetic Properties"
New J. Chem. **2000**, 24, 609-613
- K. Fujimoto, T. Miyata, Y. Aoyama
"Saccharide-Directed Cell Recognition and Molecular Delivery Using Macrocyclic Saccharide Clusters. Masking of Hydrophobicity to Enhance the Saccharide Specificity"
J. Am. Chem., Soc. **2000**, 122, 3558-3559
- T. Dewa, Y. Aoyama
"Lattice Inclusion Complexation under Two-Guest Conditions. Preservation of a Single Phase vs Separation into Two Phases"
Chem. Lett. **2000**, 854-855
- K. Matsuura, K. Ariga, K. Endo, Y. Aoyama, Y. Okahata
"Dynamic Analyses on Induced-Fit Gaseous Guest Binding to Organic Crystals Having Extensive Hydrogen-Bonded Network by a Quartz Crystal Microbalance"
Chem. Eur. J. **2000**, 6, 1750-1756
- H. Kitamura, T. Ozawa, K. Jitsukawa, H. Masuda, Y. Aoyama, H. Einaga
"Syntheses Structures, and Properties of Tetrakis(μ -acetato)rhodium(II) Complexes with Axial Pyridine Nitrogen Donor Ligands with or without Assistance of Hydrogen Bonds"
Inorg. Chem. **2000**, 39, 3294-3300

T. Dewa, T. Saiki, Y. Imai, K. Endo, Y. Aoyama
"Lattice Inclusion Complexation in Water. Hydrogen Bonding in Selective Guest Binding and Catalysis"
Bull. Chem. Soc. Jpn. **2000**, *73*, 2123 - 2127

D. S. Reddy, T. Dewa, K. Endo, Y. Aoyama
"Charge-Transfer Diamondoid Lattices: An Unprecedentedly Huge and Highly Catenating Diamondoid Network Arising from a Tetraphenol as a Tetrahedral Node and Benzoquinone as a Linear Spacer"
Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **2000**, *39*, 4266-4269

T. Tanaka, K. Endo, Y. Aoyama
"A Robust Two-Dimensional Hydrogen-Bonded Network. Reversible Guest Adsorption/Desorption without a Phase Change"
Chem. Lett. **2000**, 1424-1425

T. Dewa, T. Saiki, Y. Aoyama
"Enolization and Aldol Reactions of Ketone with a La³⁺-Immobilized Organic Solid in Water. A Microporous Enolase Mimic"
J. Am. Chem. Soc. **2001**, *123*, 502 - 503

O. Hayashida, A. Matsuo, Y. Aoyama
"Macrocyclic Saccharide Bundles as a New Type of Firm DNA Binders"
Chem. Lett. **2001**, 272-273

T. Tanaka, K. Endo, Y. Aoyama
"Stacked Porphyrin Arrays from Hydrogen-Bonded Porphyrin-Resorcinol 1D Chains"
Bull. Chem. Soc. Jpn. **2001**, *74*, 907-916

(2) 口頭発表

基調・招待講演 (国内会議 20 件、国際会議 27 件 (国内で開催 9 件、海外で開催 18 件))

青山安宏

"結晶構造のデザイン：芳香環カラムの構築と有機ゼオライトの触媒作用"

物質工学工業技術研究所講演会、筑波、平成 7 年 10 月

青山安宏

"分子結晶における分子配列の制御：芳香環カラムの精密設計"

分子系超構造デバイス専門委員会 (日本電子工業振興協会) 講演会、東京、平成 7 年 11 月

青山安宏

"分子間相互作用を利用した分子結晶の構造規制：芳香環カラムおよび有機ゼオライトのデザイン"

物質材料研究総合推進会 (MACRO) 平成 7 年度第 2 回シンポジウム、名古屋、平成 7 年 11 月

青山安宏

"分子間相互作用を利用した結晶構造の制御と機能開発ー芳香環積層構造の精密設計と有機ゼオライトへの道"

筑波大学化学系講演会、筑波、平成 7 年 11 月

青山安宏

"固体の中の認識場・反応場"

21 世紀の薬学を探る第 7 回京都シンポジウムー京大薬学 50 周年記念ー、京都、平成 7 年 11 月

青山安宏

"Microporous Organic Zeolites as Catalysts"

PACIFICHEM, Honolulu (USA), 平成 7 年 12 月

青山安宏

"多孔質有機結晶の反応場としての利用ー有機ゼオライトへのアプローチ"

大阪大学薬学部セミナー、大阪、平成 8 年 1 月

青山安宏

"Crystal Engineering of Microporosity and Aromatic Stacks"

NATO Advanced Research Workshop on Self-Assembly in Synthetic Chemistry, Montreal (Canada), 平成 8 年 5 月

青山安宏

"Crystal Engineering Based on Manipulated Intermolecular Interactions"

9th International Symposium on Molecular Recognition and Inclusion, Lyon (France), 平成 8 年 9 月

青山安宏

"Microporous Organic Crystals as Enzyme Mimics"

1st Anglo-Japanese Bioorganic Meeting, Newcastle upon Tyne (England), 平成 8 年 9 月

青山安宏

"Design of Organic Solids: Control of Molecular Alignment and Pore Sizes via Self-Assembly of Hydrogen-Bonded Networks"

Gordon Research Conference on Organic Structures and Properties, 福岡、平成 9 年 9 月

青山安宏

"Catalytic Crystals: Intracavity Reactions Using Porous Organic Crystals as a Prototypical Catalysis of Organic Zeolites"

International Symposium on Organo-Metallic Chemistry and Catalysis, Fuzhou (China), 平成 8 年 10 月

青山安宏

"分子間相互作用を利用した分子結晶の構造規制と化学反応への応用"

第 2 7 回中部化学関係学協会連合秋期大会 名古屋、平成 8 年 10 月

青山安宏

"機能性有機結晶：有機ゼオライトを用いる酵素類似反応"

日本化学会第 7 1 秋期年会、福岡、平成 8 年 10 月

青山安宏

"有機ゼオライトの触媒作用"

触媒討論会、福岡、平成 8 年 10 月

青山安宏

"Design of Functional Crystal Structures via Self-Assembly of Hydrogen-Bonded Networks"

Joint Symposia "Supramolecules and Nano-Organized Systems, 福岡、平成 8 年 12 月

青山安宏

"Design of Organic Solids: Molecular Alignment Control and Zeolite-like Catalysis"

野副鉄男先生追悼国際シンポジウム、仙台、平成 9 年 7 月

青山安宏

"A Molecular Delivery System Using Calixresorcarene-Based Sugar Cluster"

4th International Conference on Calixarenes, Parma (Italy), 平成 9 年 8 - 9 月

青山安宏

"Catalysis by Microporous Organic Solids"

2nd International Forum on Chemistry of Functional Organic Chemicals, 東京、平成 9 年 11 月

青山安宏

"多孔質有機結晶のダイナミクス"

第 9 回名古屋コンファレンス、名古屋、平成 9 年 11 月

青山安宏

"Molecular Recognition and Catalysis in Organometallic Zeolites"

10th International Symposium on Molecular Recognition and Inclusion, Warsaw (Poland), 平成 10 年 7 月

青山安宏

"保護基を用いないオリゴ糖合成：ボロン酸を用いる分子内水酸基活性化の立体制御"

有機合成化学講演会、福岡、平成 10 年 10 月

青山安宏

"アキラルな金属 / 配位子の結晶内キラル配列とヘリカル配位ポリマーの生成"

第 2 回精密重合シンポジウム「精密重合の現状と展望」、東京、平成 10 年 11 月

青山安宏

"Macrocyclic Saccharide Clusters: as Hosts, as Adsorbates, and as Carriers"

13th International Symposium on Macrocyclic Chemistry, Turtle Bay (USA), 平成10年11月

青山安宏

"Molecular Delivery Systems Using Macrocyclic Sugar Clusters"

1st International Conference on Supramolecular Science and Technology, Zakopane (Poland), 平成10年9-10月

青山安宏

"Macrocyclic Sugar Clusters as Hosts, as Adsorbates, and as Carriers"

CBM-IFOC Joint Symposium, Pohan (Korea), 平成10年11月

青山安宏

"Helical Coordination Polymers from Achiral Components in Crystals. Homochiral Crystallization and Seeded Homochiral Helix Rewinding in the Solid State"

1st Japan-Dutch Joint Workshop on Chemotransfiguration, 久留米、平成11年1月

青山安宏

"Macrocyclic Sugar Clusters and Their Interactions with Biological Receptors"

CREST Symposium on Bioorganic Chemistry - Anglo-German-Japanese Bioorganic Meeting, 福岡、平成11年1月

青山安宏

"Helical Coordination Polymers from Achiral Components in Crystals. Homochiral Crystallization and Memory of Chirality"

Bi-National Israel-Japanese Symposium on Design of Functional Supramolecular Materials and Their Application, Jerusalem (Israel), 平成11年2月

青山安宏

"Metal-Organic Network Materials as a Microporous Solid Catalysts"

217th ACS National Meeting, Anaheim (USA), 平成11年3月

青山安宏

"Control and Memory of Chirality in Helical Coordination Polymer from Achiral Components"

217th ACS National Meeting, Anaheim (USA), 平成11年3月

青山安宏

"有機ゼオライトへの道"

第15回機能性ホスト・ゲスト研究会、和光、平成11年3月

青山安宏

"Control and Memory of Helical Coordination Polymers from Achiral Components"

18th International Union of Crystallographic Congress and General Assembly, Glasgow (UK), 平成11年8月

青山安宏

"思えば水酸基との15年、そして水へ"

第29回構造有機化学討論会、浦和、平成11年9月

青山安宏

"大環状糖クラスターを用いる糖鎖工学へのアプローチ"

日本化学会第77秋期年会、札幌、平成11年9月

青山安宏

"Catalysis by Microporous Organic/Inorganic Composite Materials"

International Symposium on Molecular Design and Functionalities of Assembled Metal Complexes, 京都、平成11年11-12月

青山安宏

"有機固体触媒への道"

第38回有機合成化学協会新潟シンポジウム、新潟、平成11年12月

青山安宏

"有機ゼオライト"

99-6ポリマーフロンティア21、東京、平成12年3月

青山安宏
"Helical Coordination Polymers and Related Materials"
219th ACS National Meeting, San Francisco (USA), 平成 12 年 3 月

青山安宏
"Functional Extended Framework Solids"
83rd Canadian Society of Chemistry Conference, Calgary (Canada), 平成 12 年 5 月

青山安宏
"Metal-Organic Zeolite Analogues as Potent Heterogeneous Catalysts"
8th International Kyoto Conference on New Aspect of Organic Chemistry, 京都、平成 12 年 7 月

青山安宏
"Organic Zeolites as Microporous Solid Catalysts"
11th International Symposium on Supramolecular Chemistry, 福岡、平成 12 年 7 - 8 月

青山安宏
"Thermodynamic and Kinetic Aspects of Lattice Inclusion Complexation"
European Crystallographic Meeting, Nancy (France), 平成 12 年 8 月

青山安宏
"水へ"
日本化学会第 79 春期年会、神戸、平成 13 年 3 月

青山安宏
"Saccharide-Directed Cell Recognition. Masking of Hydrophobicity to Enhance the Saccharide Specificity"
3rd European-Japanese Bioorganic Meeting, Marburg (Germany), 平成 13 年 5 月

青山安宏
"Calixarene-Based Sugar Clusters"
6th International Conference on Calixarenes, Enshede (The Netherlands), 平成 13 年 5 - 6 月

青山安宏
"大環状糖クラスターを用いる細胞認識"
第 22 回日本糖質学会年会、静岡、平成 13 年 7 月

(3) 特許出願 (国内 5 件、海外 2 件)

国内
青山安宏、出羽毅久
"多孔質アポホスト複合体"
平 10-56701、公開日：平成 11 年 9 月 21 日

青山安宏、沢木智也
"多孔質有機金属複合体"
平 10-56702、公開日：平成 11 年 9 月 21 日

青山安宏、藤本和久、鈴木康夫
"糖クラスターを有するカリックス [4] レゾルカレン誘導体"
平 11-289153、出願日：平成 11 年 10 月 12 日

青山安宏、遠藤健
"有機ホスフィンカルボン酸を配位子とする固体有機金属化合物"
A 051P195

青山安宏、遠藤健
"小分子捕捉能を有する固体有機金属化合物"
A 051P196

海外
青山安宏、出羽毅久、沢木智也
"Porous Organic Metal Composite"
PCT/JP99/01112、出願日：平成 11 年 3 月 8 日

青山安宏、遠藤健

A051P195、A051P196
C07F19/00, 出願日:平成12年11月20日

(4) 受賞等

受賞

岡畑恵雄

"水晶発振子バイオセンサーの発明"

手島記念研究発明賞

平成12年5月

新聞報道

日刊工業新聞(平成7年12月20日)

有機ゼオライト固体触媒が紹介される。

西日本新聞(平成11年4月13日)

有機ゼオライトを化学工業を無公害、省資源、省エネ化する可能性を秘めた「溶けない有機触媒」として紹介。

日経産業新聞(平成11年7月28日)

化学反応では有機溶媒や強酸が使われるが、これらの使用が避けられる新しい化学合成法として有機ゼオライトを紹介。

その他

Chem. & Eng. News(アメリカ化学会の機関誌、平成11年4月19日号)

アキラルな成分からキラルな配位高分子が得られるホモキラル結晶化を紹介。

Chem. & Eng. News(アメリカ化学会の機関誌、平成12年4月17日号)

疎水性を隠蔽した多価の糖誘導体が特異的な糖-受容体相互作用により著しい細胞認識能を発揮することを紹介。

新技術フェア(平成11年10月13-14日)

新技術フェアにおいて有機ゼオライトの紹介を行い、多くの企業関係者から関心が寄せられた。

(5) その他特記事項

有機ゼオライト触媒、特に Zr^{4+} を固定した Zr-ホストは市販リストに掲載されており、工業プロセスへの応用を目指した検討が幾つかの例で行われている。