

## 研究課題別評価

### 1. 研究課題名 超分子相互作用を用いた環境調和型物質変換プロセス

### 2. 研究者氏名 小西克明

ポスドク研究員 猪股智彦 (研究期間 平成13年4月～平成15年3月)

ポスドク研究員 竹中康将 (研究期間 平成13年4月～平成15年3月)

### 3. 研究の狙い:

限りある資源やエネルギーに配慮した「環境調和型科学技術」は次世代に向けての重要なメッセージであり、その中で人類の持続的な営みに欠かせない「ものづくり」を無駄なく効率的に行う「究極の触媒の設計」は最も重要な課題の一つである。その手本となる生体系では、いくつかの弱い分子間相互作用が協同的に働くことにより、複数の機能モジュールが組織化され、クリーンな物質変換機能や生理活性の調節をつかさどっている。本研究では、「無機金属クラスター種」を触媒モジュールの核と位置づけ、「分子間相互作用」を用いて戦略的に有機化合物と複合化することにより、「高効率、高選択的な物質変換システム」を構築することを目的とした。すなわち、触媒活性種となるクラスター周辺に超分子的な可逆相互作用を用いて有機環境を構築し、有機部位の多様なデザインを通じた触媒反応場の精密チューニングを設計の要として高度な物質変換系への展開を目指した。

### 4. 研究結果:

Auクラスター、半導体CdSクラスター、ヘテロポリ酸を用いるクラスター種のターゲットに定めた。研究当初においては、これらのクラスター種をかご状有機構造体に閉じこめ、その特異な有機内部環境を利用した触媒機能の開発を目指していたが、Auクラスター以外の系については、研究の過程で当初予想しなかった現象に遭遇し、多少方向転換している。

#### (1) かご状有機構造体の内部空間に閉じこめられたAuクラスターの創製

ナノサイズの金属クラスターは、量子サイズ効果や独特な表面構造に由来する特異な性質を示すことから、次世代の触媒、材料の素材として期待されている。本研究では、金属クラスターの周辺に2官能性配位子を用いて複数のポルフィリン錯体を配向させ、その間を架橋することにより、かご状ポルフィリン構造体の内部への金属クラスターの閉じこめを試みた。その結果、6個のポルフィリン錯体から立方体状に閉じたかごが選択的に得られることを見いだした。さらに、得られた複合体の安定性を調べたところ、かごは極めて高い閉じこめ能力を示し、180℃に加熱しても閉じこめられたクラスターは脱離できないが、小分子はかごのすきまを通してクラスターコア近傍まで自由にアクセスできることが明らかとなった。また、かごなしでは困難なクラスターの直接修飾が可能であることも判明しつつあり、合目的な金属クラスターベースの触媒デザインへの道を開いた。

#### (2) 半導体クラスター周辺への有機ゲストの超分子的集積

CdS、CdSeなどの半導体クラスターのバンド構造に由来する発光特性の動的制御は、プローブ、センサーなどの応用観点から重要である。本研究においては、表面がチオレートで被覆された分子状のCdSクラスターをかご状構造体に閉じこめるアプローチを計画した。その過程で、表面がフ

エニル基で被覆されたクラスターの表面修飾反応を検討中、偶然にも、4級アンモニウムカチオンなどの有機カチオン種が相互作用を介して、表面アリール基の間にインターカレートして集積化することを見いだした。この点に着目し、さらに検討を進めたところ、アルキルアンモニウム塩の集積によって、クラスター由来の発光強度が著しく増強されることを見いだした。さらに、表面置換基をナフチル基に変えると、酸素の存在に鋭敏に反応して、発光色が変化することを見いだした。すなわち、クラスター表面の有機部位、有機ゲストの構造をデザインすることにより、クラスターコアの性質をチューニングできることが明らかとなり、今後のセンサーなどへの応用に道を開いた。

### (3)有機ホスト/ヘテロポリ酸複合結晶の創成

金属酸化物クラスターであるヘテロポリ酸は、古くから触媒、材料の素材として用いられるが、有機物と分子レベルで複合化して、周辺の環境をデザインすることにより多様な機能の発現が期待できる。本研究ではヘテロポリ酸の対カチオンと有機ホスト(カリックスアレーン)との包接相互作用を利用した複合化を検討した。当初、discreetな分子状複合体の形成を予想したが、結晶構造の解析より、無限構造をとるイオン結晶が生成する事がわかってきた。さらに検討を行ったところ、マイクロポア構造、Monolayer型構造など特異な高次構造をとることがわかってきた。マイクロポア構造をとる複合体について、ゲスト吸着特性を調べたところ、有機部位(ホスト)と無機部位(ヘテロポリ酸)の協同的効果によって、特異的な吸着挙動を示すことを見だし、今後触媒や分離材料への展開するための基盤を確立できた。

## 5.自己評価：

超分子的な自発的組織化の手法を用いて、有機/金属ナノクラスター複合系作製のための方法論をいくつか提供できたと思う。しかしながら、本来の目的としていた触媒活性など機能の探索・評価に費やすだけの時間的余裕がなかった。金属クラスターという自分にとって未知の化合物であった上、さきかけ研究開始直後に新しく研究室を立ち上げたこともあり、当初の1年間は暗中模索が続いたが、その後の2年間で先につなげられる重要な端緒をつかんだと思っている。実際、研究終了後も予想しなかった知見、機能が見いだされてきている。本手法は、ナノテクノロジービルディングブロックなど種々の分野で利用しえる有機/無機複合系の新規構築法として、ひとつの指針を与えたものとしてその応用性も高いと考えている。

ポスドクの参加は、個人的には非常に有用であったと思う。ただ、さきかけ研究の最中に研究室を移転したので、研究室の設営にかなりの労力を割かしてしまった。100%フルに彼らの能力をひきだせたかは疑問が残る。

## 6.研究総括の見解：

本課題は無機(金属)クラスター種を中核とする触媒システムを実現することを目標としており、明解なコンセプトでチャレンジな提案でもあったことから採用に至った。研究期間中に研究室の移動があり多くの困難に直面したが、着実な成果をいくつか得ている。特にAuにクラスターを内部に持つカゴ状有機構造体を作ること成功し、高い安定性を持つことを明らかにした。また、半導体クラスターの表面に有機分子が集積し物性を変化させることを見出している。シーズ先行型の研究の常として成果は発散的であるが、それぞれが新しい分野の可能性を示しており、意義ある成果を得ていると評価できる。

## 7. 主な論文等：

### 発表論文：

1. Tomohiko Inomata and Katsuaki Konishi, Chem. Commun., 2003, 1282.
2. Takayuki Hiratani and Katsuaki Konishi, J. Am. Chem. Soc., submitted
3. Yasumasa Takenaka, Yuusuke Ishii, and Katsuaki Konishi, Angew. Chem., submitted

### 口頭発表：

1. 猪股智彦, 小西克明 第 51 高分子学会年次大会 (2002)
2. 猪股智彦, 小西克明 日本化学会第 81 春季年会 (2002)
3. 猪股智彦, 小西克明 2002 年電気化学会秋季大会 (2002)
4. 猪股智彦, 北本 隆志、小西克明 日本化学会第 83 春季年会 (2003)
5. 北本隆志、猪股 智彦, 小西克明 第 51 高分子学会年次大会 (2003)
6. 小西克明、北本隆志、猪股 智彦 第 53 錯体化学討論会 (2003)
7. 小西克明、北本隆志、猪股智彦 第 33 構造有機化学討論会 (2003)
8. 平谷卓之、小西克明 日本化学会第 83 春季年会 (2003)
9. 平谷卓之、小西克明 第 51 高分子学会年次大会 (2003)
10. 平谷卓之、小西克明 第 53 錯体化学討論会 (2003)
11. 竹中康将、小西克明 日本化学会第 81 春季年会 (2002)
12. 竹中康将、小西克明 第 51 高分子学会年次大会 (2002)
13. 竹中康将、小西克明 第 17 回生体関連化学シンポジウム (2002)
14. 竹中康将、小西克明 日本化学会第 83 春季年会 (2003)
15. 石井悠輔、竹中康将、小西克明 日本化学会第 83 春季年会 (2003)
16. 石井悠輔、竹中康将、小西克明 第 51 高分子学会年次大会 (2003)
17. 竹中康将、小西克明 第 51 高分子学会年次大会 (2003)
18. 石井悠輔、竹中康将、小西克明 第 33 構造有機化学討論会 (2003)