

## 研究課題別評価

1 研究課題名: 閉殻構造を有する多核有機金属分子の合成と機能創出

2 研究者氏名: 直田 健

グループメンバー: 研究員 野阪 貴子(平成 14 年 4 月から平成 16 年 11 月まで)

技術員 郡 弘(平成 14 年 4 月から平成 16 年 11 月まで)

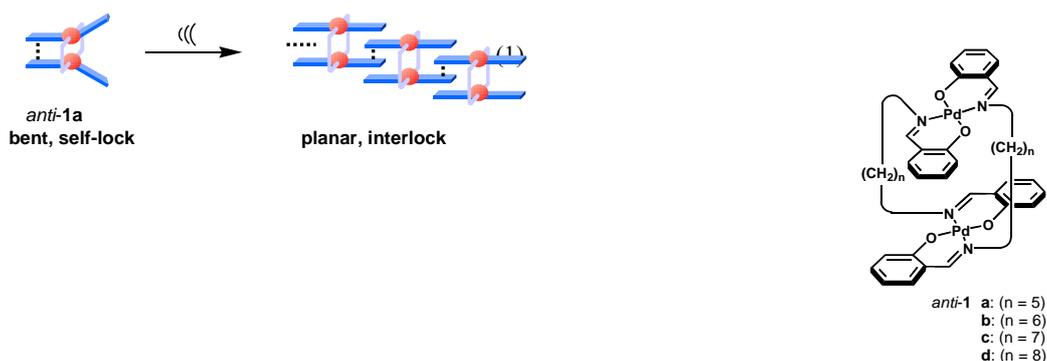
3 研究の狙い:

従来にない機能を有する多核有機金属分子を創出し、その機能を基礎応用の両面より究明する。研究当初は、以下に示す d-p 共役制御原理を分子の回転制御に応用し、分子時計の開拓を指向したが、以下に遭遇した事実の重要性より、これをすべて中断し、研究2年目より音響照射集合の機構と制御に研究目的の焦点を絞った。

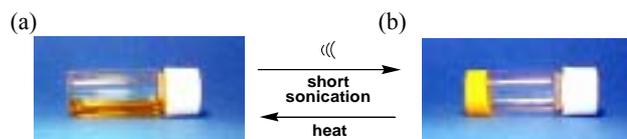
4 研究成果:

(1) 音で集まる分子の発見

溶液中で安定に存在する小分子を音響で瞬時に集合する技術が存在すれば、流体の流動性、揮発度、光透過度、などの液体の物性制御を瞬時にかつ簡便に行う手法として、人間生活に多くの恩恵をもたらさう。しかしながら、音響は分子集合の駆動力となる弱い非共有結合性相互作用を分子の併進運動によって破砕する効果が広く知られて利用されてもいるものの、これを逆に分子を集合させるための外部刺激として利用することは、科学の歴史上ありえないこととされてきた。本研究では、金属と配位子の d - p 共役に基づく配位平面の折れ曲がりと平面化の制御が音響によって行える原理を見出し、これを用いて対面する 2 枚の配位平面間の分子内スタッキングと分子間スタッキングの制御を行うことにより、秒単位の音響照射で安定溶液が瞬間的に分子集合を起こすことをあきらかにした(式1)。



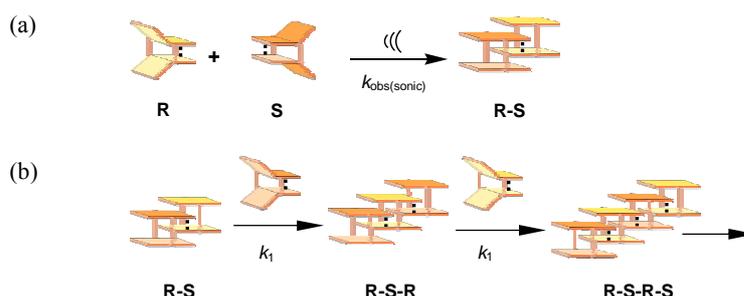
この原理は、同一温度において永久安定であった溶液が秒単位の音響照射で瞬時にゲル化するという、これまで人類が一度も遭遇したことがない、相転移(図1)を可能にした。この安定溶液の瞬時ゲル化は、多くの溶媒で可能であり、錯体さえ溶解する条件であれば相当量の水を含んでも問題なく機能を発現することがわかった。またこのゲル化は、超音波と呼ばれる周波数帯域は必須ではなく、可聴帯域の上限である20 kHz近辺が40 kHz近辺の帯域の、10倍以上の速度でゲル化が進行することが示された。まさに人間の耳に聞こえる音で集まる分子であることを強く示唆する結果を得た。



**Figure 1.** Pictures of *anti-1a* in acetone at 293 K. (a) A long-lived, stable solution under non-sonication conditions. (b) A gel just after sonication ( $0.45 \text{ W/cm}^2$ , 40 kHz) for 3 sec.

## (2) 新しい集合様式とそれに基づくブロック共集合、交互共集合への展開

さらに、機構の詳細な検討より、このゲル化が、(1)超音波照射によるヘテロキラル 2 量体による開始反応(selflock interlock 変換) (2)その後起こるヘテロキラル連鎖集合による成長反応によって構成される、いわばこれをもってこそ集合重合“aggregation polymerization”と呼ぶべき、新しい形式の集合反応(図2)で進行することを明らかにした。次いで、この反応が停止反応のないリビング性を持って進行することをあきらかにし、その応用の一例として少量のゲルの添加によって開始される新形式のスイッチングゲル化を開拓した。さらにこの手法で初期開始ゲル化剤とし



**Figure 2.** Proposed mechanism of the sonication-responsive aggregation polymerization. (a) Initiation step. (b) Propagation step.

て会合能の低い同様錯体を用いた場合、会合能の低い錯体の集合体(AAAAA)に、会合能の高い錯体 B が集合するブロック共集合(AAAAABBBBB)が進行することを明らかにした。また、集合分子としてパラジウム錯体と異種錯体を同時に用いた場合には、超音波照射によって上記の集合が交互に起こる交互共集合(ABABABABAB)という新現象を見出した。

## (3) その他: 2 核シアノカルバニオン錯体の動的挙動

本研究者は、これ以外に当該テーマの範疇で、炭素炭素結合形成触媒の中間体として重要な多核金属シアノカルバニオン錯体の動的挙動の研究を行い、JACS 発表を JST 名で果たしている。

## 5 自己評価:

当初の具体的目標と公約が回転制御による分子時計の構築であったことを鑑みれば、この目的は、研究期間中では全く達成されなかったという結論をひくべきである。しかし、当初の目的を d-p 共役の制御に基づく機能制御と広く捉えた場合、ここに述べたすべての現象は、これまでの

分子集合において想像の範囲を超えており、その新規性と有用性は極めて高く、標記目的は相応以上の成果を持って達成したと自己評価する。技術員の郡氏は、本研究を主として発展させた立役者であり、またポスドクの野阪氏(群馬大学工学部助手内定)は、新集合重合への展開に大きな役割を演じた。2名の優秀研究者自身の力が大きい、マネージメントに関しては結果として成功であると断言できる。最初の1年間の格闘の上、上記のテーマが浮かび上がりこの世界を構築するために使用した2年間は誠に濃密であり、その学問的意味を確定させるために、2年で見切り発射論文を作成する方針は全くなかった。関連論文を1報すら出さず、この報告書を書く事態に関しては、当該テーマを遂行する上では最初から覚悟の上のことであり、また特許戦略上も必須であったと考えている。これに関して当人は、間に合った安堵感と「さきがけ」にふさわしい短期勝負をあえて仕掛けて、特許出願レベルでの完全新成果を収めたことに大きな満足感、そしてそれを遂行した研究員、見守っていただいた多くの方々に多大な感謝を感じている。現在投稿中の第1論文を含めて今後いくつかの関連論文での情報発信を行っていくことを約束したい。

#### 6 研究総括の見解:

2重板状配位子をもつ金属錯体が、溶液状態で超音波照射することにより、ゲル化するという従来想像もされていなかった現象を見出した。超音波を入力として、ゲル化ないしゲル化で引起される事象を出力とする系は、非常に興味深く、今後新しいサイエンスと新しいテクノロジーの発展が期待される。なお、外部発表しないで知見の蓄積を行っているが、さきがけ研究で特に本領域で推奨している研究の進め方であり、ハイインパクト発表への1つの方法として期待される。

#### 7 主な論文等:

##### 論文

Naota, T.; Tanna, A.; Kamuro, S.; Murahashi, S.-I. Mechanism of the Interconversions between C- and N-Bound Isomers of Transition Metal  $\alpha$ -Cyanocarbanions, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 6842-6843.

##### 特許

1. ゲル化剤及びその製造法、直田 健、郡 弘、日本国特許、出願 2002-064487
2. ゲル化制御剤及びゲル化制御方法、直田 健、郡 弘、日本国特許、出願 2004-090645
3. ゲル化制御剤及びゲル化制御方法、直田 健、郡 弘、PCT特許、3月25日出願