

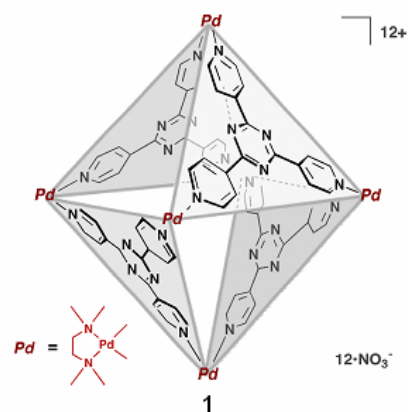
放射光が拓く新しい化学—超分子化学とその場観察の融合

東京大学大学院工学系研究科 河野 正規

適当なパネルと金属をまぜるだけでひとりでに組みあがるナノメータサイズの空孔を有する自己集合性巨大錯体が新しい機能性材料として大変注目されている。しかしながら、従来そのような超分子化合物の構造解析は実験室系では極めて困難であった。本講演では、最近の我々の研究から、放射光を利用することによってはじめて構造解析が可能になった研究例から、いかに放射光が化学者にとって大きな可能性を秘めているのかを紹介したい。また、超分子を利用した X 線回折による原子レベルでのその場観察の研究例を紹介する。

化学反応で重要な役割を担っている不安定中間体や過渡種の構造は、主に分光学的手段によって研究されてきた。不安定中間体の構造に関する知見が得られれば、反応メカニズムの理解や触媒の開発などに対して更なる有益な情報を提供することが可能になる。しかしながら、不安定な分子種は一般に結晶化が困難なため、その研究には X 線回折法は積極的には使われてこなかった。講演者は今まで希釈された気相中や不活性マトリックス中でのみ存在が可能と思われていたラジカル[1]やカルベン[2]及びナイトレン[3]などの有機反応の中で代表的な反応性に富む不安定中間体を、極低温下で「結晶場」を利用して捕捉し、その構造のその場観察に成功した。ただし、通常の X 線回折その場観察法には、結晶のパッキングの制御が困難であることや結晶を形成しない分子には適用できないといった原理的限界がある。そこで、これらの問題点を解決するために結晶性自己集合性中空錯体を用いる「超分子化学的」アプローチを提案する。自己集合性中空錯体を用いる利点は、(1)転換率の向上、(2)光反応により結晶性が損なわれない、(3)ゲスト分子そのものの結晶性に依存しない、(4)不安定種の安定化、(5)ターゲットに応じた空孔の設計の柔軟性などがあげられる。

本講演では、左図に示す自己集合性中空錯体[4]内に生成した光誘起配位不飽和中間体の構造や立体選択的アセナフチレンの二量化反応およびベンザイン前駆体の光反応挙動のその場観察の研究について報告する。また、そこから得られた知見として、自己集合性中空錯体が有する配位空間の特異性について紹介する。



- 1) M. Kawano, T. Sano, J. Abe, and Y. Ohashi, *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 8106 (1999).
- 2) M. Kawano, K. Hirai, H. Tomioka, and Y. Ohashi, *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 6904 (2001).
- 3) M. Kawano, T. Takayama, H. Uekusa, Y. Ohashi, Y. Ozawa, K. Matsubara, H. Imabayashi, M. Mitsumi, and K. Toriumi, *Chem. Lett.*, 922 (2003).
- 4) M. Fujita, D. Oguro, M. Miyazawa, H. Oka, K. Yamaguchi, and K. Ogura, *Nature*, **378**, 469 (1995).