

東京大学大学院工学系研究科 教授

藤田 誠

「遷移金属を活用した自己組織性精密分子システム」

1. 研究実施の概要

生体系では、水素結合のような弱い結合力で誘起され、DNA 二重らせんやタンパク質の高次構造など、あらゆる生体構造が自発的に組織化するしくみがある。近年になり、このようなしくみを人工的な系で利用する研究がはじまった。分子をうまく設計すると、分子同士が安定な状態を求め、みずから組み合わさって高次構造をつくりだし、新しい機能が発現する。我々はこのようなしくみにいち早く着目し、合理設計した小分子から高次構造体が自発的かつ一義的に組み上がる「自己組織性精密分子システム」の研究を行ってきた。生体系がこのような分子の自己組織化の駆動力に水素結合を巧みに利用しているのに対して、本研究では、配位結合を駆動力とする点を特徴としている。すなわち、適度な結合力と明確な方向性を持つ配位結合を駆動力として精密な分子集合体を自発的かつ定量的につくることができる。このような観点から、本プロジェクト研究では、大環状構造、連結環状構造、かご構造、カプセル構造、チューブ構造等のさまざまな特異的な巨大構造体の自己集合を達成してきた。いずれも既存の化学合成では極めてつくりにくい構造体である。また、これらの構造体の多くが、その形状を反映した特異空間を骨格内部に有することから、分子内部空間における孤立空間の化学を展開し、不安定分子の安定化や特異的な物質変換を達成した。このような成果は、分子性新材料の開発につながる新規な物質群の創出や、薬物の安定化やデリバリ技術等々、さまざまな応用分野への波及効果が期待できるものである。

以下にいくつかの個別のテーマにおける成果の概要を述べる。

①インターロック化合物の自己集合

既存のいかなる方法でもつくれない複雑な化合物を、我々独自の概念と手法でつくりあげることは当研究室が提示する「物質構築の新概念」を示す上で重要である。このような化合物群として、さまざまな特異機能の発現単位として注目を集めているカテナン類の自己組織化に注目してきた。まず、Pd(II)で結合した単環分子が水中で二重らせん的に自己を認識し、[2]カテナンへと二量化する新しい系を設計した。金属上に光学活性体を添加すると、カテナン化したときのみ二重らせん構造に基づく分子不斉（誘起 CD）が可逆的に観測される。また、Pd(II)単環分子と Pt(II)単環分子からなる交差カテナンの自己集合にも成功した。このような可逆なカテナン化は環状分子に水を加えるだけで進行するため、新しい高分子材料とその構築方法論として期待することができる。実際、二方向にカテナン化する「8の字型分子」設計し、直鎖状および環状のオリゴマーを得た。さらには、既存の合成学的技術の限界を超えた幾何構造体として、環と環が二重にインターロックした構造やかご構造が3次元的にインターロックした構造を定量的に自己集合させた。

②動的集合体

分子集合に関する研究では、これまで熱力学的な最安定構造が一義的に生成する系が扱

われてきた。熱力学平衡下で多成分混合物が生じる系も、外部の情報や刺激に対応して平衡組成を任意の一成分に寄せることができるなら、混合物は必要な時に好きな成分を取り出すことができる「動的分子集合体」と呼ぶことができる。これまでに、骨格変換を伴いながら、異なる三次元かご構造が基質の形状にあわせて高い選択性で作りわけられる系を、 AB_2 型三座配位子を用いることで達成した。さらには、このような動的分子集合の概念を「動的レセプターライブラリー」の構築に応用するとともに、差スペクトル手法を活用した最適レセプターのスクリーニング法を開発した。例えば、 $Pd(II)$ 錯体と数種類以上の配位子群の組み合わせにより、無数の環状およびかご状化合物からなる平衡系レセプターライブラリーを発生させることができる。この系に未知のゲストを添加すると、未知ゲストを認識しうるホスト構造がゲストに誘起され有利に自己集合する。この時の変化を NMR 差スペクトルで読み出すことにより、選択されたホストの構造を検索することができる。ゲストの構造によっては、複数の配位子が組み合わさった「予測・設計が困難なレセプター構造」の検索にも成功した。未知の異物（抗原）に対して、レセプターライブラリーの検索を経て最適レセプター（抗体）がつくられる免疫系システムを人工系で設計したといえる。

③中空構造体の自己組織化

三次元的に閉じた化合物で最も興味を持たれるのは、密閉された空間を持つカプセル化合物である。正三角形パネル状配位子と $Pd(II)$ 錯体の反応により、正三角形分子の各辺が連結し、正三角形 6 枚を金属イオン 18 個で張合せた六面体のカプセル構造の構築に成功した。このカプセルは大きさが約 $30\text{\AA}$ に到達し、通常の有機分子を複数個内部に取り込む十分な容積を持っている。カプセルは三次元的にほぼ密閉されており、表面にはわずかに $2\text{\AA}$ のピンホールが存在するにすぎない。したがって、内部空間は外界からほぼ完全に閉ざされており、一旦閉じ込められた分子は外部に脱出することができない。このカプセルの内側には、若干の構造修飾を施すことで、 CBr_4 などの中性ゲスト分子を可逆的に取り込むことにも成功した。

さらに、さまざまな機能発現の構成単位として有用なポルフィリン化合物を正方形パネルとして用い、遷移金属で集合化させることにより、ポルフィリン 3 枚に囲まれた空孔を有するプリズム状構造体の構築に成功した。内部空間はピレン、ペリレンを強く認識することを見いだした。

④配位結合ナノチューブの自己集合

チューブ状の化合物は、イオンチャンネルに代表される物質輸送や、形状選択的な物質変換等の機能性材料として注目を集めている。そこで分子パネリングの概念の拡張により、短冊状の配位子を 4 枚張り合わせることで配位結合ナノチューブを構築した。この際、配位子の設計によって組み上がるチューブ錯体の構造を精密に制御することが可能である。例えば配位子の長さを変えることで、ピリジンユニットが 3、4 及び 5 枚からなる、異な

る単一長を有するナノチューブの自己集合に成功した。また、チューブ錯体は棒状ゲスト分子を選択的に取り込むことのできる筒状の中空間を有しており、ビフェニル等ゲスト分子の鋳型効果によって定量的に生成する。ゲスト分子は配位子との π - π 相互作用等によって強く取り込まれているために、チューブ内では特徴的な動的挙動を示した。すなわち取り込まれたゲスト分子は室温ではチューブ内に留まり1次元的なシャトル運動を繰り返すが、高温下ではチューブの外に自由に入出入りすることが明らかとなった。この効果は長いチューブにおいて、より顕著に見られた。

さらに4分子のオリゴピリジンをベンゼン環に連結した新規な配位子を設計した。この配位子からは、片側のみが塞がれたチューブ錯体や、チューブユニットが2つ連結した、長さが30Åにも到達するチューブ錯体をそれぞれ自己集合させることに成功した。片側が塞がれたチューブ錯体では、塞がれている側と開いている側で内部環境に差異が生じる。そのため、取り込まれた対称ゲスト分子の非対称化や、非対称ゲスト分子の一義的な配向制御などが観測された。

⑤三次元球状錯体の定量的自己集合

二価パラジウムと三座配位子からの自己集合により、直径約15Åの球状構造が定量的に生成することをみいだした。CSI-MS測定から、 M_6L_8 組成をもつ分子量約4千の構造体が自己集合していることが示唆された。また、X線結晶構造解析により、この自己集合体は球状の構造であることが明らかとなった。球の表面は配位子によって8つの面から構成され、その各頂点6カ所に金属イオンが配置している。すなわち、1つの金属イオンには4分子の配位子が配位していることになる。一方、自己集合により36の構成成分から巨大な球状分子を定量的に組み上げた。すなわち、 $Pt(NO_3)_2$ と二座配位子から、 $M_{12}L_{24}$ 組成の立方八面体球状構造が定量的に自己集合した。ESI-MS測定により、約1万の分子量をもつ構造体が単一成分で形成されることが明らかになった。NMRの結果より、この構造体が高い対称性を有することから、立方八面体構造であることが示唆された。立方八面体は、正三角形が8枚と正方形が6枚の計14枚の面から構成されており、立方体の各頂点を各辺の中点まで切り落とした形である。この場合、辺の数は24、頂点の数は12となり、各々配位子と金属イオンの数に相当する。球状分子の大きさは40Å、その表面積は約40nm²に到達する。この $M_{12}L_{24}$ 球状錯体の配位子に官能基を導入することにより、このナノ表面に24個の官能基を一挙に精密に配置できることを示した。このような孤立分子のナノ表面の活用により光特性や電子物性に優れたナノ組織化体の合成が期待できる。

⑥孤立空間の化学：かご型錯体による特異な分子認識

パラジウムの硝酸錯体 $[Pd(diamine)(ONO_2)_2]$ と三座配位子(4-ピリジル-1,3,5-トリアジン)の自己集合によって生成するケージ状錯体は硝酸塩(+12)のため水溶性であるが、内部空間は疎水的であるために、さまざまな中性の有機分子を取り込むことができる。実際、

カルボラン($B_{10}C_2$ クラスター、直径 8Å)や、アダマンタン誘導体のような球状分子は定量的にホスト・ゲスト比 1 : 4 の比で取り込まれた。また、アゾベンゼン、スチルベンをゲスト分子として用いた場合には cis 体のみが 2 分子ケージ状錯体に包接された。ケージ状錯体は包接された cis-アゾベンゼンを安定化し、cis 体から trans 体への異性化が抑制された。この 1 : 2 包接体の構造は類縁化合物(1, 2-ジケトン)の X-線結晶構造解析により、2 分子が直交して包接されていることが明らかになった。さらに、空孔の入り口より大きな分子であるトリ-*t*-ブチルベンゼン、テトラベンジルシラン $[(PhCH_2)_4Si]$ を包接させた場合には、1 : 1 包接体が生成した。このようにケージ状錯体の内部空間にさまざまなゲスト分子が形状、大きさに応じて異なる包接様式で取り込まれることが明らかとなった。

⑦かご型錯体中での特異的反応

このような自己集合性錯体の空孔内で、さまざまな特異的変換を達成した。まず、ケージ状錯体の空孔内で Diels-Alder 反応が加速されることを見いだした。例えば、ナフトキノンとシクロヘキサジエンが空孔内に選択的に 2 : 2 : 1 の比率で取り込まれ、25℃、9 時間で 96%の収率で対応する Diels-Alder 付加体が得られた。ナフトキノンとイソプレンの Diels-Alder 反応では、初速度が 113 倍も加速されることがわかった。さらに、触媒量の $Pd(en)(ONO)_2$ を添加すると空孔内でスチレンのワッカー型酸化反応が進行し、アセトフェノンが生成することを見いだした。

かご状錯体内に取り込まれた複数のゲスト分子は互いに近接し(=濃縮効果)、さらに空孔の形状に応じてその配向が規制されることから、分子間での高効率・高選択的な光反応が期待できる。実際、かご錯体およびボウル状錯体内ではナフトキノンの分子間 [2 + 2] 光環化反応が著しく加速され、しかも高選択的にシン体を与えることが明らかになった。また、反応後の生成物の X 線結晶構造解析に成功した。一方、錯体を用いない場合、環化付加体の生成は低収率でしかもアンチ体が主に生成した。また、非対称型の 2-メチルナフトキノンを用いた光反応では、その立体選択性のみならず位置選択性の制御にも成功し、高選択的にシンの head-to-tail 体を与えた。さらに興味深いことに、かご状錯体内に 2 種類の異なる基質(例えば、ナフトキノン誘導体とアセナフチレン)を 1 : 1 の比で選択的に包接できることを見出し、これにより高効率・高選択的な異種分子間 [2 + 2] 光環化反応にも成功した。

孤立した三次元空間を有する自己集合性錯体には、その空間に合った固有の数のゲスト分子を効率良く包接することができるため、それらを使った選択的な縮合反応が期待できる。そこで水溶液中、かご状錯体内でのフェニルトリメトキシシランの加水分解・脱水縮合反応を検討した。その結果、空孔内では通常の溶液中で起こるポリマー化が完全に抑制され、シロキサンの環状三量体が定量的に生成することを見出した。その構造は X 線結晶構造解析により明らかにした。興味深いことに、環状三量体は錯体の空孔内でのみ生成し、また空孔内で一旦生成した環状三量体は有機溶媒等で抽出されないことから、三量体は空

孔内で “シップ-イン-ボトル” 合成されたと言える。この環状三量体は、活性な Si-OH 基を 3 つも有するため本来不安定であるが、錯体の骨格により完全に保護されているため、高温・酸性等の厳しい条件下でも安定に存在する。

⑧固体化学への展開

安定な二次元シートや三次元格子構造を有する錯体を構築するとともに、これらの錯体が多孔性骨格に基づいて種々の芳香族分子と、可逆的にゲスト交換または吸着することを明らかにした。

⑨CSI-MS の開発 (山口グループ)

溶液の質量分析法の一つとしてコールドスプレーイオン化質量分析法(CSI-MS: Coldspray Ionization Mass Spectrometry)を開発した。この手法は低温に冷却したスプレーを用いて極めてソフトに溶液中でイオンを生成することができる。

CSI-MS 開発は当初様々な有機金属錯体を中心とする超分子化合物の構造解析を目的として開始された。これまでに CSI-MS により種々の溶液中での動的過程を含めた自己組織化金属錯体の構造解析に成功している。これらの錯体の CSI マススペクトルにおいて溶媒分子が多数付加した分子イオンをしばしば観測することから、本手法が溶液中の構造を強く反映していることが示唆された。現在では我々は本手法が溶液構造を直接観測していると考えている。この手法を用いて生体を構成する基本的な分子であるアミノ酸、糖、核酸、脂質について溶液構造を解析した。CSI-MS は DNA や RNA の解析にも応用可能であり、様々な興味ある溶液動態に関する知見を得ることができた。例えば、G-カルテットの生成および崩壊に関する溶液での動的解析を CSI-MS により明らかにすることができた。さらにヌクレオチドの解析についても CSI-MS が応用可能であると考え、様々なオリゴヌクレオチドを設計し、溶液構造の解析を試みた。融解温度の低い僅か 6 塩基のデュープレックスから CSI-MS を用いて負の分子イオンが明確に検出されることを見出した。また、ミスマッチを多く含む不安定なデュープレックスについても溶液構造を観測できることがわかった。これによって神秘的な DNA 分子の造型を様々な条件で観測できるようになった。例えば DNA 複製フォーク様の構造や、ほどけた部分を模した 1 本鎖(16-mer)と相補的なヌクレオチド(8-mer)が新しいデュープレックスを形成している様子などが明らかとなった。

このように CSI-MS は従来の手法では観測できなかった弱い相互作用に基づく分子系の溶媒和等により安定化している溶液構造を直接検出することが示された。さらに溶液での分子や会合体の動的挙動を精密に解析する道を開いた。

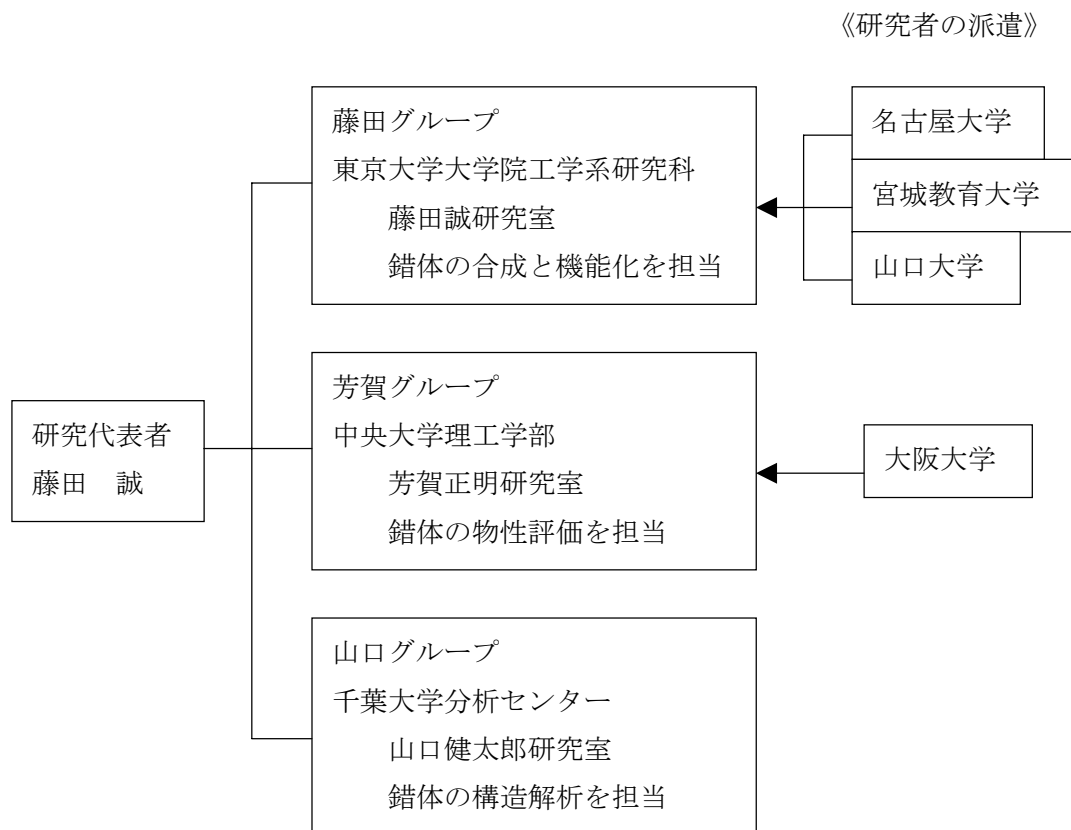
2. 研究構想

自然界（生体系）における物質構築は主に酵素反応と自己組織化でなりたっており、前者が「原子と原子をつなぐ」手法であるのに対し、後者は「分子と分子をつなぐ」手法として捉えることができる。自然界ではこの両者の手法が対等に使われ、究極的物質-生命体-がつくられる。とりわけ、生体機能の発現にはナノ領域における分子レベルの精密な自己組織化が重要な役割を担っている。このような生命体の巧妙なしくみに対し、前世紀の化学ではもっぱら合成化学を基盤とした前者の方法論のみが開拓されてきた。本研究「遷移金属を活用した自己組織性精密分子システム」は、人工系での自己組織化を次世代の分子・物質科学としてとらえ、その体系化を目指すものであり、生物のものづくりへの挑戦でもあった。このような観点から、有機化学と無機化学、さらには化学と他の自然分野との境界を超えた新しい領域をつくることを大きな目標に掲げた。すなわち、自己組織化のしくみを人工系にとりいれ、精密設計された小分子が配位結合を駆動力としてナノ領域で自己組織化し、生体分子に匹敵する機能を発現する「自己組織化分子システム」を創出することを目指した。とりわけ、既存の合成技術の限界を超える特異構造体や孤立ナノ空間が自己組織化する系に着目し、その構造や内部空間における特異現象、物質変換、巨大分子のカプセル化・輸送・放出、等々を行ない、これまで、生体系ならではと見なされてきた高次機能を分子の自己組織化により発現させることをねらった。

このような構想のもと、構造的には 36 成分ナノメートルの領域の中空構造体までもが容易に自己組織化により構築できるようになった。また、内部空間では極めて特異的な物質変換を達成し、新しいナノ空間の化学を開拓した。このような研究を通じて配位結合を活用した自己組織化研究において、国内外を先導するとともに、化学の本質でもある「ものづくり」に一石を投じることができたと考えている。

3. 研究実施体制

(1) 体制



4. 研究期間中の主な活動

(1) ワークショップ・シンポジウム等

年月日	名 称	場 所	人数	概 要
H11. 1. 10-13	第 62 回岡崎コンファレンス	岡崎コンファレンスセンター	173	招待外国人講演者 15 名 分子構造を基盤としたナノ構造、メゾ構造、ミクロ構造に焦点をあて、これらの階層的構造体を構築する新概念や新手法、さらには従来の小分子には見られない、ナノ・メゾ・ミクロ構造体ならではの機能を中心に討論した。会議では岡崎コンファレンスの趣旨に則り、国内外第一線研究者と若手研究者がひざをまじえて議論をかわす場を作ることが心がけた。
H13. 11. 12	第 13 回名古屋コンファレンス 「化学を超えて」	名大シンポジオン	107	次世代技術の基盤としての物質化学の重要性とこれに基づく学際領域での新しい分野の創出をうたい、新領域を築きつつある第一線の研究者 6 名を招き講演を聴くとともに討議を行った。

5. 主な研究成果

(1) 論文発表

1. “A Self-Assembled M_6L_4 -type Coordination Nanocage with 2,2'-Bipyridine Ancillary Ligands. Facile Crystallization and X-ray Analysis of Shape-Selective Enclathration of Neutral Guests in the Cage”, T. Kusakawa and M. Fujita, J. Am. Chem. Soc., 2002, 124, 13576-13582.
2. “Electrochemically Driven Clathration/Declathration of Ferrocene and its Derivatives by a Nanometer-Sized Coordination Cage”, W.-Y. Sun, T. Kusakawa, and M. Fujita, J. Am. Chem. Soc., 2002, 124, 11570-11571.
3. “Crystal-to-Crystal Sliding of Two-Dimensional Coordination Layers Triggered by Guest Exchange”, K. Biradha, Y. Hongo, and M. Fujita, Angew. Chem., Int. Ed., 2002, 41, 3395-3398.
4. “A Spring-like 3D-Coordination Network that Shrinks/Swells in Crystal-to-Crystal Manner upon Guest Removal and Exchange”, K. Biradha and M. Fujita, Angew. Chem., Int. Ed., 2002, 41, 3392-3395.

5. "Chirality Induction through the Reversible Catenation of Coordination Rings", Hori, A. Akasaka, K. Biradha, S. Sakamoto, K. Yamaguchi, and M. Fujita, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2002, 41, 3269-3272.
6. "Cavity-directed, highly stereoselective [2+2] photodimerization of olefins within self-assembled coordination cages.", M. Yoshizawa, Y. Takeyama, T. Kusukawa, M. Fujita, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 41, 1347-1349 (2002).
7. "Guest-induced organization of an optimal receptor from a dynamic receptor library: spectroscopic screening.", Y. Kubota, S. Sakamoto, K. Yamaguchi, M. Fujita, *Proc. Nat. Acad. Sci., USA*, 99, 4854-4856 (2002).
8. "Cavity-directed Synthesis of Otherwise Labile Silanol Oligomers within Self-Assembled Coordination Cages", M. Yoshizawa, T. Kusukawa, M. Fujita, K. Yamaguchi, *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, 123, 10454-10459.
9. "Molecular Paneling by Coordination: An $M_{15}L_6$ Hexahedral Molecular Capsule having Clefts for Reversible Guest Inclusion", K. Umemoto, H. Tsukui, T. Kusukawa, K. Biradha, M. Fujita, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 40, 2620-2622 (2001).
10. "Probing Guest Geometry and Dynamics through Host-Guest Interactions", T. Kusukawa, M. Yoshizawa, M. Fujita, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 40, 1879-1884 (2001).
11. "A Porphyrin Prism: Structural Switching Triggered by Guest-Inclusion", N. Fujita, K. Biradha, M. Fujita, S. Sakamoto, K. Yamaguchi, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 40, 1718-1721, (2001).
12. "Dynamic Assembly of Coordination Boxes from (en)Pd(II) Unit and a Rectangular Panel-like Ligand: NMR, CSI-MS, and X-ray Studies", Y. Yamanoi, Y. Sakamoto, T. Kusukawa, M. Fujita, S. Sakamoto, K. Yamaguchi, *J. Am. Chem. Soc.*, 123, 980-981 (2001).
13. "Molecular Paneling via Coordination", M. Fujita, K. Umemoto, M. Yoshizawa, N. Fujita, T. Kusukawa, K. Biradha, *Chem. Commun. (Feature Article)*, 2001, 509-518.
14. "The Non-interpenetrated Square Grid of the Dimension 20x20 Å Which Has Remarkable Stability Even After Guest Removal", K. Biradha, Y. Hongo, M. Fujita, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **39**, 3843 (2000).
15. "Molecular Paneling via Coordination: Guest-Controlled Assembly of Open Cone and Tetrahedron Structures from Eight Metals and Four Ligands", K. Umemoto, K. Yamaguchi, M. Fujita, *J. Am. Chem. Soc.*, 122, 7150 (2000).
16. "Ship-in-a-bottle Synthesis of Otherwise Labile Cyclic Trimers of Siloxanes in a Self-assembled Coordination Cage", M. Yoshizawa, T. Kusukawa, M. Fujita, and K. Yamaguchi, *J. Am. Chem. Soc.*, 122, 6311 (2000).
17. "Characterization of Self-assembling Nano-sized Structures by Means of Coldspray Ionization Mass Spectrometry", S. Sakamoto, M. Fujita, K. Kim and K. Yamaguchi, *Tetrahedron*, **56**, 955-964 (2000).

18. "Hydrophobic Assembling of a Coordination Nanobowl into a Dimeric Capsule which Can Accommodate up to Six Large Organic Molecules", S.-Y. Yu, T. Kusukawa, K. Biradha, M. Fujita, *J. Am. Chem. Soc.*, 122, 2665 (2000).
19. "Coordination Poly tubes with the Affinity for Guest Inclusion", K. Biradha, M. Aoyagi, M. Fujita, *J. Am. Chem. Soc.*, 122, 2397-2398 (2000).
20. "Flexible Coordination Networks with Fluorinated Backbones. Remarkable Ability for Induced-Fit Enclathration of Organic Molecules", K. Kasai, M. Aoyagi, M. Fujita, *J. Am. Chem. Soc.*, 122, 2140-2141 (2000).
21. "Quantitative and Spontaneous Formation of a Doubly Interlocking [2]Catenane using Copper(I) and Palladium(II) as Templating and Assembling Centers", F. Ibukuro, M. Fujita, K. Yamaguchi, J.-P. Sauvage, *J. Am. Chem. Soc.*, 121, 11014-11015 (1999).
22. "Spontaneous assembling of ten small components into a three-dimensionally interlocked compound consisting of the same two cage frameworks", M. Fujita, N. Fujita, K. Ogura, K. Yamaguchi, *Nature*, 400, 52 (1999).
23. "A nanometre-sized hexahedral coordination capsule assembled from 24 components", N. Takeda, K. Umemoto, K. Yamaguchi, M. Fujita, *Nature*, 398, 794 (1999).
24. "Guest-Selected Formation of Pd(II)-Linked Cages from a Dynamic Receptor Library", S. Hiraoka, M. Fujita, *J. Am. Chem. Soc.*, 121, 10239-10240 (1999).
25. "Quantitative Formation of Coordination Nanotubes Templated by Rod-like Guests", M. Aoyagi, K. Biradha, M. Fujita, *J. Am. Chem. Soc.*, 121, 7457-7458 (1999).
26. "Ship-in-a-Bottle" Formation of Stable Hydrophobic Dimers of *cis*-Azobenzene and -Stilbene Derivatives in a Self-Assembled Coordination Nanocage", T. Kusukawa, M. Fujita, *J. Am. Chem. Soc.*, 121, 1397 (1998).
27. "A Thermally Switchable Molecular Lock. The Guest-Templated Synthesis of a Kinetically Stable Nano-Sized Cage", F. Ibukuro, T. Kusukawa, M. Fujita, *J. Am. Chem. Soc.*, 120, 8561 (1998).
28. "Made-to-Order Assembling of [2]Catenanes from Palladium(II)-Linked Rectangular Molecular Boxes", M. Fujita, M. Aoyagi, F. Ibukuro, K. Ogura, K. Yamaguchi, *J. Am. Chem. Soc.*, 120, 611 (1998).
29. "Encapsulation of Large, Neutral Molecules in a Self-assembled Nanocage Incorporating Six Palladium (II) Ions", T. Kusukawa, M. Fujita, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 37, 3142 (1998).
30. "Nanometer-sized Macrotricyclic Complexes Self-assembled from Ten Small Component Molecules", M. Fujita, S.-Y. Yu, T. Kusukawa, H. Funaki, K. Ogura, K. Yamaguchi, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 37, 2082 (1998).

(2) 特 許

- 1 発明の名称：「内部空間を有する金属錯体からなる内包剤」
発 明 者：藤田誠、楠川隆博
- 2 発明の名称：「三次元かご状遷移金属錯体及びその製造法」
発 明 者：藤田誠、楠川隆博
- 3 発明の名称：「大きな格子構造を有する金属錯体およびその製造方法」
発 明 者：藤田誠、Kumar Biradha
- 4 発明の名称：「ポリチューブ構造金属錯体およびその製造方法」
発 明 者：藤田誠、Kumar Biradha
- 5 発明の名称：「オレフィンの酸化的分解によるケトンの製造法」
発 明 者：藤田誠、楠川隆博、伊藤博一
- 6 発明の名称：「三次元錯体の内部空孔での光化学反応によるシクロブタン誘導体の製造方法」
発 明 者：藤田誠、楠川隆博、吉沢道人
- 7 発明の名称：球状遷移金属錯体およびその製造法
発 明 者：藤田 誠、富永昌英、山口健太郎、坂本 茂、鈴木桂祐
- 8 発明の名称：「エレクトロスプレー質量分析手法及びその装置」
発 明 者：山口健太郎
- 9 発明の名称：「コールドスプレー質量分析手法及びその装置」
発 明 者：山口健太郎、小林達次

(3) 新聞報道等

①新聞報道

- 1 "Molecular Architectures ...", C&E. News., April 19, 1999, P. 52 (Science/Technology 欄、特集記事の一部)
- 2 「巨大カプセル構造の分子 24 成分から瞬時合成」日刊工業新聞 1999 年 4 月 29 日
- 3 「自己集合で多面体カプセルをつくる」Nature、1999 年 4 月 29 日第 398 巻 6730 号 (ハイライト欄)
- 4 「分子カプセル 名大が瞬時に合成 医薬品への応用可能」日経産業新聞 1999 年 4 月 30 日
- 5 「かご状分子の連結 世界で初めて成功」中日新聞 1999 年 7 月 1 日
- 6 「立体分子、自然に構築」日経産業新聞 1999 年 7 月 1 日
- 7 「かご状構造の分子同士自発的結合に成功」日刊工業新聞 1999 年 7 月 1 日
- 8 「3 次元分子の内部連結構造体 自己集合現象用い合成」化学工業日報 1999 年 7 月 1 日

- 9 「“かご状分子”合成 自己集合利用して成功」日本工業新聞 1999 年 7 月 2 日
- 10 "Supramolecule Features two interlocking cages", C&E. News., July 5, 1999, P29 (Science/Technology Concentrates 欄)
- 11 「青紫レーザーや分子の知恵の輪 自己組織化で微小構造づくり」朝日新聞 1999 年 7 月 12 日 (特集記事の一部)
- 12 "34th EUCHEM Conference on Stereochemistry, Burgenstock, April 24-30, 1999", Conference Report, Chimia, 53 (1999) p. 403-407 (特集記事の一部)
- 13 "Alles 'nano' oder was?", Burgenstock-Konferenz, Nachr. Chem. Tech. Lab., 47 (1999) p.793-796 (特集記事の一部)
- 14 「自己集合使い“難分子”次々」(教育レポート・フロンティア欄) 中日新聞 2000 年 3 月 27 日
- 15 "Coaxing Molecular Devices to Build Themselves"(Nanoprofiles 欄) Science, 24 November 2000, Vol. 290, P 1524, 1525.
- 16 「分子同士が“自己集合”(フロンティア) 夕刊 読売新聞 2001 年 1 月 25 日
- 17 「多様な形の分子設計 “新しい集合性分子システムの設計と創製”(東京テクノ・フォーラム 21 ゴールド・メダル賞 受賞者業績の記事) 読売新聞 2001 年 4 月 30 日
- 18 「かご状化合物内でシラノール合成」化学工業日報 2001 年 5 月 21 日
- 19 「分野の垣根越え挑戦」化学工業日報 2001 年 6 月 18 日
- 20 「“先端研究日本に世界注目” ナノレベル反応を追求」日本経済新聞 2002 年 1 月 7 日
- 21 「化学 ナノテク・IT に成果集中」(日本のトップ研究者-論文引用調査から) 日経産業新聞 2002 年 1 月 10 日
- 22 「分子の性格生かし合成」(化学で輝く-21 世紀の錬金術) 朝日新聞 (夕刊) 2002 年 1 月 23 日
- 23 「多彩な形状、分子操る」(知の創造を支えるトップ研究室) 日経産業新聞 2002 年 2 月 19 日
- 24 「分子形状“手品”で自在に」日本経済新聞 2002 年 2 月 24 日
- 25 「分子の“自己組織化”研究 波及効果の大きい仕事がしたい」(トップランナーに聞く) 東京新聞 2002 年 3 月 12 日
- 26 「直径 3 ナノメートルのカプセル」日経産業新聞 2002 年 3 月 15 日
- 27 「二価パラジウム錯体と三座配位子で 分子レベルの球状カプセル 自己集合で合成 成功」化学工業日報 2002 年 3 月 18 日

②受賞

藤田 誠、2000 年 日本化学会学術賞

藤田 誠、2001 年 東京テクノフォーラム ゴールドメダル賞

藤田 誠、2001 年 日本 IBM 科学賞

楠川隆博、1999 年度 有機合成化学協会 東海支部奨励賞

楠川隆博、2001 年度 錯体化学会 研究奨励賞