

も握っている。

英国セントアンドリュース大学のR. E. Morrisらはこの合成法を考案し、ゼオライトの類縁体をつくった (E. R. Cooperほか, *Nature* (London), **430**, 1012 (2004))。ゼオライトの類縁体とは、ゼオライトのように規則的に並んだマイクロな細孔をもつが、構成元素が違うものである。一般にゼオライトの合成法は、“hydrothermal synthesis” (水熱合成, hydro=水の意) とよばれる。大量の水を溶媒とし、100℃近くからそれを超える温度で合成するからである。ゼオライトより大きな細孔をもつメソ多孔体も水熱合成でつくられる。一方Morrisらは、大量の水ではなくイオン性の液体 (図1a) を用いた。そして、この合成法を“ionothermal synthesis” と名づけた。

従来水熱合成では、密閉容器を使った合成であった。溶媒として使う水の蒸気圧は高温では高くなるので、密閉容器にはオートクレーブという耐圧容器が広く使われてきた。一方、イオン性液体または共融混合物の蒸気圧は、水よりもはるかに低い。密閉容器中で高温にしても高压にならない。さらに、オートクレーブではなく、開放系の反応容器を使って常圧で合成ができる。実際Morrisらは、丸底フラスコを反応容器として使った。このように簡便で安全な点が、今回の特長の一つである。

水熱合成でテンプレートを共存させると、形が特定で1次元、2次元、または3次元に並んだ細孔ができ上がる。テンプレートが鋳型となって細孔が順次つくられていくからである。一方、今回はテンプレートを加えなくてもこれできた。溶媒自体がテンプレートの役目も果たすからである。この点が、イオン性液体または共融混合物の特質をうまく使った面白いところである。さらに、この溶媒兼テンプレートは回収でき、新たな合成に再利用できることも今回の特長である。

合成したゼオライトの類縁体はアルミノホスフェートである (図1b)。骨格を表す棒の交点にはAlまたはPが位置し、棒のほぼ中点にはOがある。Alは AlO_4

四面体、Pは PO_4 四面体を構成していて、各四面体は頂点のOを共有している。細孔は10員環 (AlPO-11 , AlPO-41) または8員環 (AlPO-34) でできている。合成では、Al源として $\text{Al}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_3$ 、P源として H_3PO_4 を用い、必要に応じて F^- 源としてHFを添加した。イオン性液体は、臭化1-エチル-3-メチルイミダゾリウム ((1), 図1a) (融点83℃) である。合成の温度は150℃、時間はおもに68時間である。

共融混合物としては、塩化コリンと尿素の混合物 (モル比1:2) ((2), 図1a) を用いた。おのおの融点は302℃と133℃であるが、共融混合物では12℃に下がる。180℃、72時間の合成により、図1bとは違うアルミノホスフェートができた。

溶媒としての大量の水に、イオン性液体や、これに似た構造で高融点のものを混ぜると、ゼオライトやメソ多孔体を合成できることが知られていた。イオン性液体だけを溶媒に用いて、シリカゲルも合成されていた。しかし、水をまったく添加せずに、イオン性の液体だけを使って、今回のように結晶性の構造体を合成

する例はこれまでなかった。

水熱合成では、細孔をつくる骨格に対して溶媒とテンプレートが競争的に作用する。このため、テンプレートは構造決定剤として思うように働かない。一方、今回の合成法では、骨格は溶媒のイオン性液体または共融混合物に常にさらされている。そこでこの溶媒分子の陽イオン部分がテンプレートとして取込まれやすい (図1c)。

Morrisらは、故意に水を加えて合成を試みた。溶媒のイオン性は薄れて、分子性が顕著な状況になる。水分子同士が水素結合してクラスターが生成し、水分子の網目構造ができる。溶媒のこのような構造変化は反応に顕著な影響を及ぼした。反応により、アルミノホスフェートではなく、ベルリン石 (リン酸アルミニウム, AlPO_4) ができた。水分子の巨大な網目構造が、骨格に対するイオン性液体の作用を妨げた結果である。

溶媒を分子性からイオン性に換えると、溶媒は「一人二役」を演じることがわかった。一見では単純にみえる発想に、実はブレイクスルーが潜んでいることが多い。

錯体化学・触媒化学

ジャイロスコープ分子を生む錯体

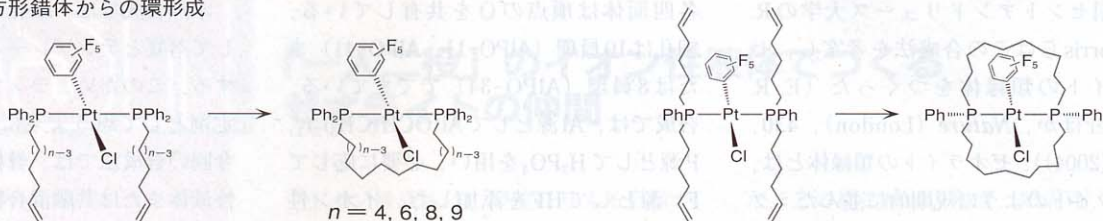
独楽を回すと立つ。独楽の軸を輪で支え、この輪にさらに二つの輪をつけたものがジャイロスコープである。横に張った糸の上で自立するし、羅針盤や船の安定装置などに応用されている。外力を加えないかぎり、独楽の軸は一定の方向を指すからである。最近、このような機械を分子レベルでつくる分子機械の合成が盛んである。

ドイツのアランゲン-ニュールンベルグ大学のJ. A. Gladyszらは「ジャイロスコープ分子」を実際につくった (T. Shimaほか, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **43**, 5537 (2004))。従来、ジャイロスコープ

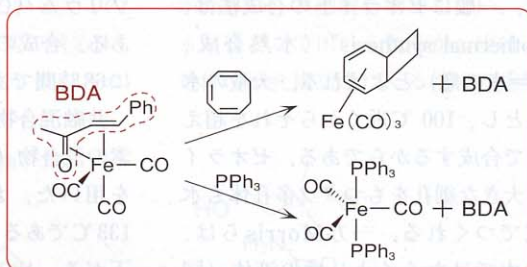
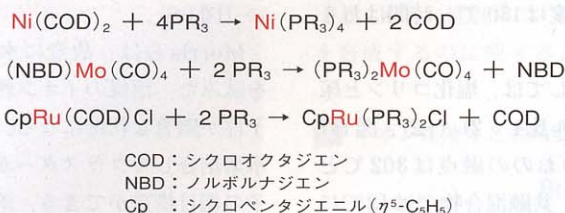
形の輪の部分が輪ではなく、開いているものはあった。これはダンベル形の分子であり、棒状の部分がその軸のまわりに回転する回転子になっている。一方、今回の分子機械では、回転子が独楽の形をしているとともに、固定子としての輪が三つある。さらに今回は、超分子の一つとしての分子機械の合成や、その独特な形だけに面白みがあるというのではない。Gladyszらは、錯体化学での既往の面白い知見を生かし、新たな合成戦略を用いることで成功に導いた。

錯体で輪をつくるには、これまで平面正方形錯体が使われていた (図1a)。中

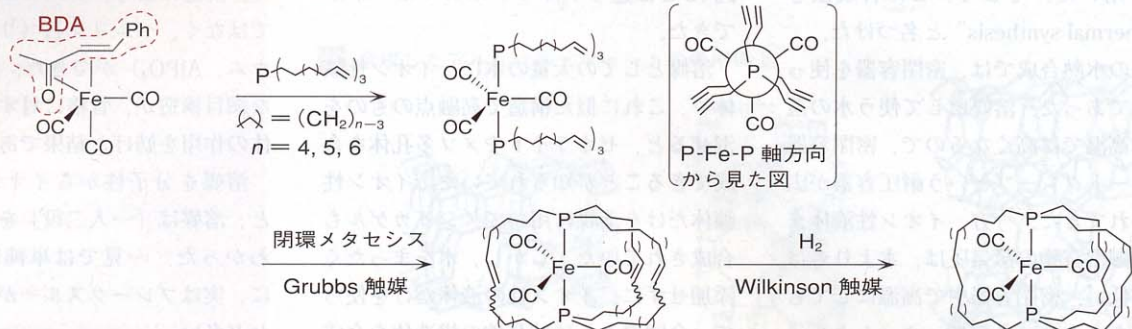
a 平面正方形錯体からの環形成



b ホスフィンやベンジリデンアセトン配位子とする遷移金属錯体



c 三方両錐形錯体からの「ジャイロスコープ分子」



a) ホスフィン配位子の末端を結んだ (Grubbs触媒 (Ru 錯体) を用いた閉環メタセシス) のち、水素化。この平面正方形錯体でできる環の数は、一つ (左図) または二つ (右図) が限界。b) 配位子がホスフィンで置換される遷移金属錯体の例 (左図)。ベンジリデンアセトン (BDA) 配位子をもつ Fe 錯体の例と、三方両錐形錯体の生成 (右図)。反応で BDA は遊離。c) 三方両錐形錯体を使うと、環の数が三つの分子機械を合成可能。環で囲まれてできる空間の中で、中身が P-Fe-P 軸のまわりに回転 (CO 配位子 1 個を NO で置換して NMR 観測)。

図1 遷移金属錯体での配位子交換と「ジャイロスコープ分子」の構築 (T. Shima ほか, *Dalton Trans.*, 1012 および 1020 (2004); C. M. Haar ほか, *Inorg. Chim. Acta*, 291, 34 (1999); C. Li ほか, *Organometallics*, 14, 3791 および 3792 (1995); T. Shima ほか, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 43, 5537 (2004) を参考に作成)

心金属は Pt であり、ホスフィン配位子には末端が炭素-炭素二重結合の基が三つ結合している。閉環メタセシスの触媒で代表的な Grubbs 触媒 (Ru 錯体) を用いて、これらの基を結んで環をつくった。つぎに、この環化で新たにできた炭素-炭素二重結合を Pd 触媒の存在下で H_2 処理して水素化した。環の数は、一つ (図 1a 左) または二つ (図 1a 右) である。特に後者の場合には、錯体の立体構造に厳しい制限が要求される。二つのホス

フィン配位子について、配位子内 (同一の配位子) ではなく、配位子間 (異なる配位子) で閉環メタセシスが起る必要があるためである。平面正方形錯体を使うこの合成戦略では、三つ以上の環はつくれなかった。

COD (シクロオクタジエン) と NBD (ノルボルナジエン) は、遷移金属錯体での典型的な配位子の仲間である。ホスフィン配位子は、これらの配位子を追い出し、新たな配位子になりやすい (図 1b 左)。

錯体の中心金属は、Ni, Mo, Ru など、いろいろある。また、ベンジリデンアセトン (BDA) は、Fe 錯体の配位子となり、三方両錐形錯体を与えることが知られている (図 1b 右)。これは、シクロオクタトリエンなどの不飽和単環炭化水素を捕捉したり、ホスフィンと配位子交換したりする。特に後者では、配位子交換後の錯体も三方両錐形である。Gladysz らは、ホスフィンによる配位子交換でできるこの形の錯体を使うことで三つの環

の構築に成功した。

(BDA)Fe(CO)₃にホスフィン[P(CH₂CH₂(CH₂)_{n-3}CH₂CH=CH₂)₃, n=4, 5, 6]を作用させると、BDAが遊離するとともに、このホスフィンが二つ配位した(図1c上段)。つぎに、閉環メタセシスにより、三つの環を構築した。さらに、この環化でできた炭素-炭素二重結合を汎用的なWilkinson触媒(Rh錯体)を用いて水素化した(図1c下段)。このようにして、比較的簡単にジャイロスコープ分子ができた。

閉環メタセシスに供する三方両錐形錯体をP-Fe-P軸方向から見ると、炭素-炭素二重結合の位置は、配位子間でほぼ重なっているのがわかる(図1c右上)。閉環メタセシスが配位子内ではなく配位子間で起こった鍵はここにある。三方両錐形錯体は、今回の目的に合うように立体構造がうまく制御されているのである。

独楽の部分であるFe(CO)₃は、対称性が高い。独楽の回転を観測しやすくするために、CO配位子の一つをこれと大き

さが似たNO配位子で置換することで対称性を低くした。室温でのNMR測定により、回転速度は環の大きさに制御できることがわかった。すなわち、回転はn=4または5のときは遅く、n=6のときは速かった。回転方向はランダムである。Fe(CO)₃のCOを種々の配位子で置換して回転速度を変えたり、回転方向を制御したりすることは、興味をそそる今後の課題である。

一般に、ホスフィン配位子(PX₁X₂X₃)の性質と、それが配位した遷移金属錯体の挙動は、X_i(i=1, 2, 3)の種類に依存する。これらは、電子の因子(CO伸縮振動の波数ν)と立体的因子(コーン角θ(PX₁X₂X₃がつくる円錐の頂点の角))で整理できる。νとθへのX_iの寄与には加成性が成り立ち、これらの値を予測できる(C. A. Tolman, *Chem. Rev.*, 77, 313 (1977))。この例のように、ホスフィンは昔からよく調べられてきた。このことが、ジャイロスコープ分子の合成に生かされている。

原核生物からどのようにして分かれてきたのか」といったあたりが難題である。たとえば、真核生物のinformation genes(転写、翻訳などを司る遺伝子)は古細菌の遺伝子と近い関係にあるが、operational genes(細胞の代謝、アミノ酸の合成、細胞膜とカリピドの合成などを司る遺伝子)は真細菌の遺伝子と近い関係にある。これは、「真核生物は古細菌から分かれ進化したらしい」などという簡単な話とは合わない。

最近、米国カリフォルニア大学のM. C. RiveraとJ. A. Lakeは、多くの生物のゲノムを調べ、それらの中に特定の遺伝子が「あるか、ないか」ということをデータとし、Markov法といわれる数学的方法で系統樹を再構成した(M. C. Riveraほか, *Nature* (London), 431, 152 (2004))。ここで再構成した結果の一例を図1bに示す。これは、真核生物2種(Y₁, Y₂)、真細菌3種(P_γ, B, H)、古細菌2種(M, E)のゲノムを全部調べ、それをセットにして計算した結果である。ここで一番上に書いてあるような系統樹が60.5%の確率で出現し、二番目の系統樹は16.8%の確率で出現するという結果になった。以下、このようにして出現確率の合計が100%近くになったところで全体をひっくり返してみると、合成系統樹は図1cのような環であることになる。この環をどこかで切断すると図1bの5個の系統樹のどれかになる。

生物の進化の過程には、ダーウィン時

生物学・進化学

環状の「系統樹」

生物進化の系統樹(たとえば図1a)は、ダーウィンの「種の起源」以来、誰にもおなじみのものであるが、これを最

近の遺伝子解析に照らしてみると、必ずしもそう簡単なものではない、ということになりつつある。特に、「真核生物が

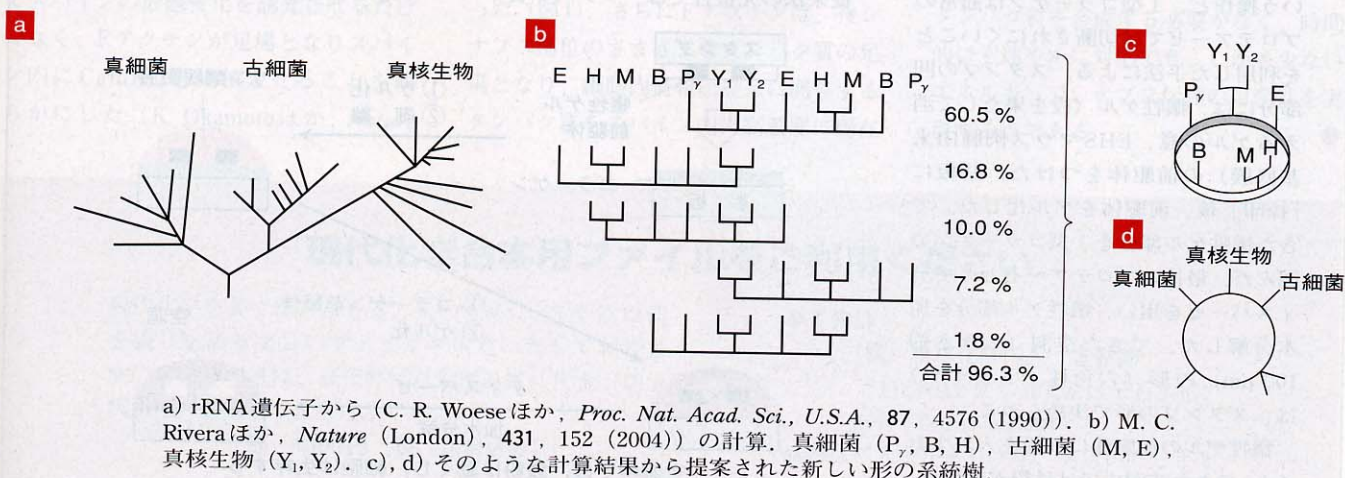


図1 生物進化の系統樹