

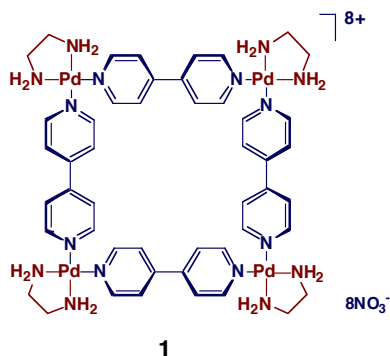
自己組織化に魅せられて

東京大学大学院工学系研究科

藤田 誠

1. はじめに：正方形分子

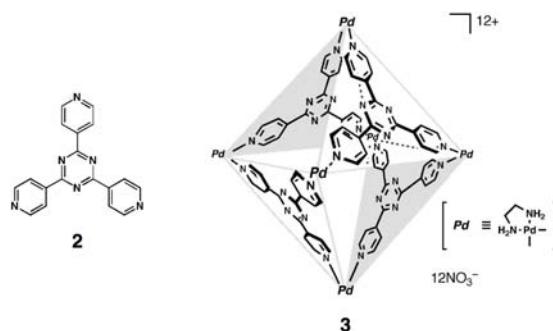
今から20年以上前、パラジウム錯体と4,4'-ビピリジンの組み合わせで正方形分子を合成した¹⁾。有機元素(CHNO)ではつくりにくい90度の結合角を有機骨格に取り入れてみたいという、ただそれだけの想いで設計した分子だった。当初は収率1-2%で良いから単離したいと願い、いろいろな遷移金属と直鎖配位子の組み合わせを試みた。なかなか思い描く分子は得られなかったが、テーマを中断する覚悟で最後に試したパラジウムと4,4'-ビピリジンの組み合わせで、夢にまで現れた正方形分子**1**が定量的に生成した。大環状化合物の合成は一般には低収率である。10 Åを超える大環状骨格が、成分を混ぜただけで8カ所での結合形成をとめないながら、瞬時にかつ定量的に生成することは、当時の常識に反していた。はじめは目の当たりの現象をさっぱり説明できなかつた。さまざまな実験と考察を繰り返した結果、この正方形分子の生成が自己組織化のしくみに基づいていることに気がついた。パラジウムとピリジン環の結合形成が可逆的なため、ひずみがなく(すなわちエンタルピー的に有利で)かつ最小成分で構成される(すなわちエントロピー的に有利な)正方形構造が熱力学平衡の結果としてできてしまう訳である。当時、水素結合を用いて一義構造を精密に自己組織化させる研究は知られていたが、自己組織化に配位結合を活用した例はほとんど皆無であった。むしろ、広義に解釈すれば、多くの錯体化合物の生成は自己組織化である。しかし、我々の系は正方形という閉じた空間を持った意味のある構造が組み上がった。単なる錯体合成の範疇を超え、さまざまな構造体を自在につくり出す新しい概念と直感した。以来、配位結合を駆動力としたさまざまな空間創出とその空間を活用した「自己組織化空間の化学」に取り組むこととなった。



三次元中空錯体

正方形分子**1**は高い水溶性を示し、かつ水溶液中でさまざまな中性分子を強く分子認識した。これは

大きなボーナスであった。5年近くの歳月を経て、我々は正方形構造を三次元的な正八面体構造に拡張した。合成に四苦八苦して5年かかった訳ではなく、「正三角形と90度の組み合わせが幾何学的に正八面体に閉じる」という発想が出てこなかったのである。ある日、丸善の棒球モデルをいじっているうちにこの可能性に気がつき、すぐに実験にとりかかった。用いた試薬はほとんど市販品同様であったため、配位子**2**から中空錯体**3**定量的生成を確認するまでわずか1-2週間程度であった。しかし、錯体**3**のピリジン環はすべて等価であるため、NMRでは芳香族領域には1組のAA'BB'シグナルが観測されるのみであり、これでは構造を証明したことにはならない。結局**3**の単結晶を得て、結晶構造解析で構造を確認するまで、1年以上を要した²⁾。合成までの道のりは長い、構造決定は比較的ルーチン化している有機合成とは実に対極的な物質合成であると感じた。



2. さまざまな中空構造

正八面体錯体**3**の生成を機に、種々のパネル状の分子を設計しこれを張り合わせることで、さまざまな形状の中空構造を自在構築できた³⁾。カプセル状、ボウル状、プリズム状、箱状、チューブ状、球状の中空構造を意のままに組み立てることができ、Pd(II)の90度ブロックが中空構造の自己組織化に絶大な威力を発揮することを我々自身が強く実感した(Fig. 1)。

3. 構造から機能へ：反応創出

我々の組み立てた中空錯体のほとんどが水溶性を示し、かつ水中で極めて効果的な疎水場を提供することから、錯体内部の空間にはその形状に見合った中性分子が疎水的相互作用により強く認識される⁴⁾。取り込まれるゲスト分子の側から眺めると、どのような分子をどのようなジオメトリーで取り込みたいかという目的に合わせ、我々が構築した中空錯体ラ

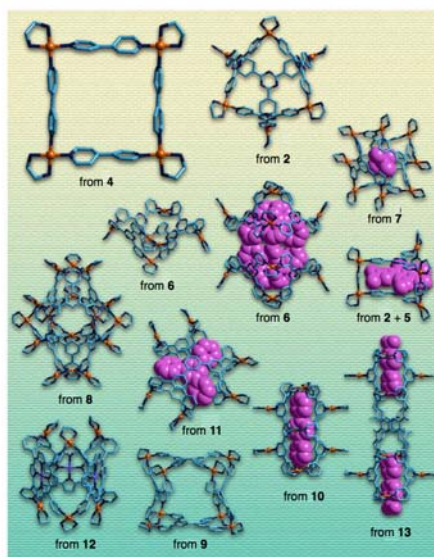
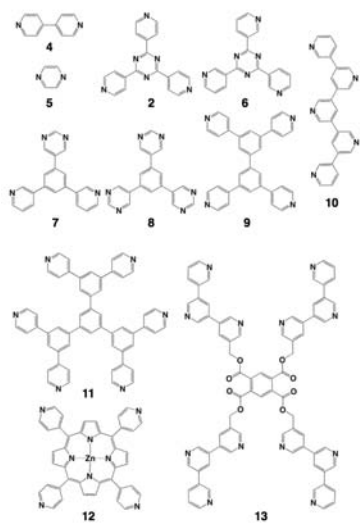


Fig. 1 Panel ligand library and various hollow complexes that self-assemble from (en)Pd(NO₃)₂ and the ligands.

イブライリーの中から好きなものを選び出してくればよい。このような利点を活かし、中空錯体を用いたさまざまな機能創出を行った。最近の成果の中から、反応創出を中心にその一端を紹介したい⁵⁾。

Diels-Alder 反応： ケージ内で基質が反応に適した位置に近接することで、反応がエントロピー的に有利になる。このようなエントロピー障壁の低下から、通常では Diels-Alder 反応を起こしにくい安定な芳香族化合物でも容易に反応が進行した。ナフタレン誘導体 **14**、⁶⁾ トリフェニレン(**15**)、ペリレン(**16**)⁷⁾ はいずれもマレイミド誘導体 **17** と 1:1 包接錯体形成する。この溶液を加熱すると付加体がいずれも高収率で生成した。**14**、**15** の反応では、反応に関与したジエン部位に対し通常とは逆の *exo* の立体選択性が見られた。ケージ内で基質が精密な配座固定され、通常の溶液反応では観測されない反応性や立体選択性を引き出すことができた。さらに、アントラセン(**18**)と **17** の Diels-Alder 反応は錯体 **3** の内部で 1,4 位選択的に進行し、異常生成物 **19** を与えた。⁸⁾ マレイミドのジエン部位がアントラセンの 1,4 位にしか接近できないため、通常の 9,10 位選択制とは異なる位置選択性が発現したと考えられる。**19** の構造は、**3**⇌**19** 錯体の結晶構造解析により確認した (Fig. 2)。

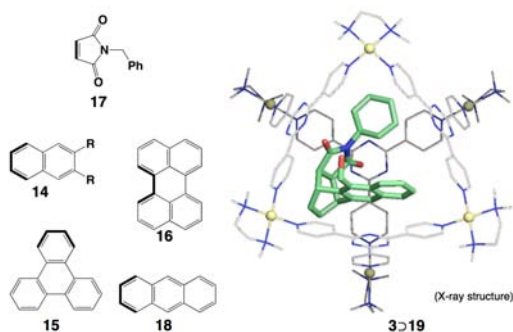


Fig. 2 Diels-Alder reactions in cage **3**.

[2+2]光環化反応： 錯体内でのオレフィンの [2+2] 光環化反応においても、反応の加速効果に加え、立体および位置選択性も制御が観測された。アセナフチレン (**20**, R = H) の光二量化反応では通常、シンおよびアンチ体の混合物を与えるが、錯体 **3** 内では、その空間に最適なシン体のみが定量的に生成した。⁹⁾ 1-メチルアセナフチレン (**20**, R = CH₃) を基質に用いた光環化反応では、生成可能な 4 種類の環化付加体混合物の中で、シンの head-to-tail 体のみが位置および立体選択的に生成した。ケージの中に異なる二種のオレフィンペアを選択的に包接することができるので、通常の溶液反応では困難な交差 [2+2] 光環化反応が可能となる。

マレイミド **17** と通常 [2+2] 光環化を起こしにくい芳香族化合物 **22-24**、および **20** (R = H) と **21** の組み合わせでは、いずれも交差 [2+2] 光環化が選択的に進行した (Fig. 3)。¹⁰⁾

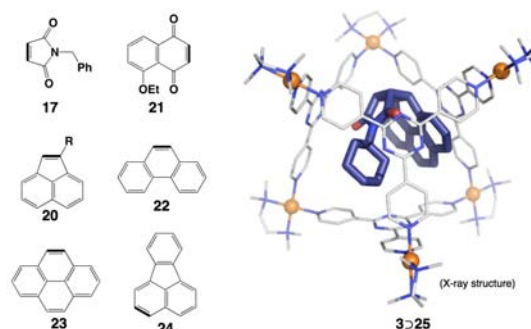


Fig. 3. Cross [2+2] photoaddition in cage **3**.

不斉 [2+2] 光環化： M₆L₄ ケージ内に不斉空間をつくれれば、空孔内における不斉合成が可能となる。ケージ **3** の Pd(II) 上の en をキラルな *N, N*-ジエチル-1,2-シクロヘキサンジアミンに置き換え、マレイミド **17** と **24** の交差 [2+2] 光環化を試みたところ、不斉源が遠隔であるにもかかわらず 50% ee もの不斉誘起が観測された。¹¹⁾

アルカンの光酸化反応： 本来光不活性なアダマンタン(**25**)をかご型錯体 **3** 内に 4 分子包接し、光照射 (>300 nm) することで、励起した錯体 **3** への電子移動を経て、**25** が位置選択的に酸化されることを見出した (Fig. 4)。¹²⁾ この反応をアルゴン雰囲気下で行うと、酸化反応と共に溶液の色が淡黄色から青色に変化する。ESR 測定の結果、生成した青色種はかご型錯体の配位子上のラジカルに由来することが明らかになった。詳細な反応機構の検討により、錯体 **3** は光励起により **25** から 1 電子を受け取り、生成した **25** 上のラジカルは、溶存酸素と反応し、アルコ

ール体（またはヒドロペルオキシ体）を与えることが明らかになった。¹³⁾

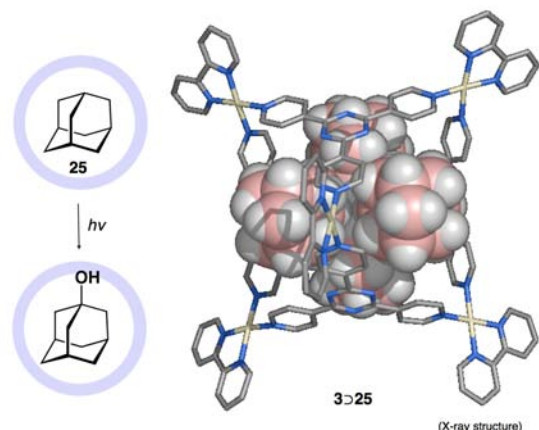


Fig. 4. Photooxidation of adamantane (25) in cage 3.

Wacker 型酸化反応： 水を溶媒とする触媒反応の達成は、有用的な合成反応への1つの鍵となる。錯体 **3** の構成成分である(en)Pd(NO₃)₂を別途添加することで、錯体 **3** 内でスチレンのワッカー型酸化反応が水中で触媒的に進行し、アセトフェノンが収率82%で生成した。また、末端にビニル基をもつ直鎖状アルコールも錯体 **3** 内で効率良く酸化され、対応するケトン体を与えた¹⁴⁾。この反応では、錯体 **3** が逆相関移動触媒として機能し、有機層の基質を水層に抽出することで水溶性触媒との反応を促す。より疎水性の高い基質は、錯体内の反応生成物と容易に置換することで、反応が触媒的に進行する。還元された Pd は、水中の溶存酸素により再酸化されると考えられる。

固相でのケージ内光反応： ホストとなるケージが溶液状態でも結晶状態であっても、その中に取り込まれたゲストの自由度に大差はない。したがって、結晶中でもゲストは溶液中と同じ反応性・選択性を示すことが期待される。アセナフチチレン包接錯体 **3**・(20)₂について単結晶状態で照射した。反応前の様子を X 線結晶解析で調べたところ、反応部位は8-9 Å 離れており、固相光反応が進行する限界の 4.2 Å (Schmidt 則) を超えていたにもかかわらず反応は効率良く進行した。このことから、ケージ内のゲストは擬溶液状態にあることが示された。¹⁵⁾ Cp*Mn(CO)₃ 錯体をケージ内で照射し、生じた配位不飽和な Cp*Mn(CO)₂ 錯体を直接 X 線観察することもできた。¹⁶⁾

4. M_nL_{2n}球状化合物

Pd(II)イオン上のすべての配位サイトを活用することで、さらに高次元構造を設計できる。2004年に、我々は折れ曲がり構造の配位子**26**とPd²⁺イオンからなるM₁₂L₂₄組成の巨大中空構造体**27**の自己組織化に成功した (Fig. 5)。¹⁷⁾ この構造は質量分析法と単

結晶構造解析により明らかにした。直径は3.5 nmにも到達する。配位子骨格にアセチレンスパーサーを導入することで、直径をさらに5.2 nmまで拡張でき、AFMで粒径に分布のない一様なナノ粒子として鮮明に観測することができた。この錯体は骨格を支える48のPd(II)-Py (Py = ピリジル) 配位結合が協奏的に作用することで、大きな速度論的安定性を獲得する。単核Pd(II)-Py錯体の配位子交換に比べ、自己組織化した錯体**27**における配位子交換は約10⁶倍遅くなることが実験的に示された¹⁸⁾

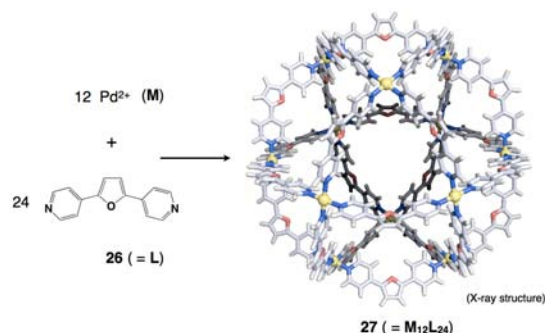


Fig. 5. Self-assembly of M₁₂L₂₄ sphere 27.

自己組織化の成分数が増えると、エントロピー的に有利な対称性の高い構造の生成のみが許容となり、対称性の低い構造はすべて排除される。単純な架橋配位子とPd(II)イオンからM_nL_{2n}組成の錯体が生成する系で、対称性の高い正多面体もしくは半正多面体の生成を仮定すると、幾何学的な制約からnの値には5つの魔法数 (n = 6, 12, 24, 30, 60) が存在し、可能な構造は5種類に絞られる (Fig. 6)。結果として球状錯体の自己組織化では際立った構造の一義性が観測される。錯体**27**はn = 12に相当する構造であるが、構造がわずかに変わった配位子**28**を用いたところ、n = 24に相当するM₂₄L₄₈錯体**29**が定量的に生成した (Fig. 7)。¹⁹⁾ 配位子**26**と**28**を混合すると、ある比率を境

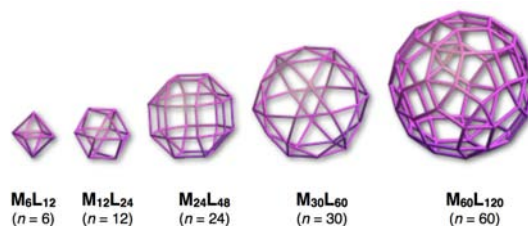


Fig. 6. Mathematically allowed M_nL_{2n} sphere structures.

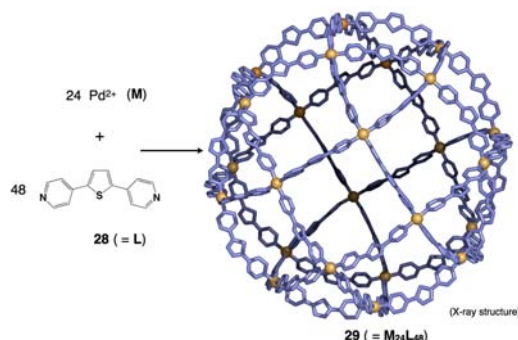


Fig. 7 Self-assembly of M₂₄L₄₈ sphere 29.

に $M_{12}L_{24}$ 構造**27**と $M_{24}L_{48}$ 構造**29**が不連続に切り替わることもわかった。このように、多数成分の自己組織化では、初期条件の僅かな違いが大きな結果の違いを生み出す創発性が見えてきた。

5. 球状錯体を母核とする有限ナノ界面化学

直径3-5nmを有する M_nL_n 中空球状錯体(**27**, **29**等)は、通常の有機ゲスト分子とは比較にならない大きな空間を有することから、もはや分子認識の機能は望めなく、その機能設計の指針が大きく異なる。我々はこの巨大中空錯体の表面および内面を「一義構造の有限界面」と捉え、明瞭な構造を持った巨大分子上で有限系の表面化学と内面化学を展開することとした。

ナノ相の構築：最初の試みとして、配位子の内側にさまざまな性質の長鎖官能基を導入し、球状骨格の内部に長鎖官能基が密集したナノ相を構築した。Fig. 8に示す配位子**30-37**は、内側の長鎖官能基を反映したナノ相を与える。例えば長鎖アルキル基の導入した配位子**30**より、5nmの球**38**の内部に一義構造を持った疎水性のナノ相を与えた (Fig. 9a)。 **38**のDMSO- H_2O 溶液中でこの疎水ナノ相の中には、疎水性のナイルレッドが選択的に溶解することがわかった。²⁰⁾ 一方、配位子**31**は生成した球の内部にPEG鎖が密集した親水相を形成し、金属イオンを吸蔵する性質を示した。²¹⁾ 芳香族化合物(コロネン)を側鎖に導入した配位子**32**を用いると、室温付近では固体として存在するコロネンをナノサイズの液相として球状骨格**39**の内部に閉じ込めることができた (Fig. 9b)。この芳香族ナノ相にはフラーレンが溶解した。²²⁾ 同様にフッ素鎖を導入した配位子**33**からは、内部にナノフルオラス相を持つ球状錯体**40**が構築でき、その中にはフルオロアルカンが溶解した (Fig. 9c)。²³⁾ オリゴペプチドを集積させた配位子**34**からは、小さなタンパク分子にも相当する96アミノ酸残基を内包した球状錯体が得られた。²⁴⁾ 球状錯体内にタンパクをも包含できる可能性を示した結果である。

反応性のナノ相を構築することもできる。側鎖端にアゾベンゼン結合させた配位子**35**から球状錯体を構築し、光/熱でシストランス異性化を行うと、内部空間を疎水性(トランス体)と親水性(シス体)に可逆的にスイッチできた。このことにより、疎水性ゲストの溶解と放出を制御できた。²⁵⁾ また、配位子**36**からメタクリル酸メチル(MMA)ユニットを球状錯体の内部に密集させ、ラジカル重合反応を行った。モノマーの密集効果により重合反応は錯体内部でのみ進行し、MMAユニットが球の中心部に密集しているほど重合転化率が高くなった。²⁶⁾

球状錯体を鋳型とするシリカ超微粒子の合成：シリカは表面で様々な機能を発現するため、界面化学において最も重要な材料の一つである。特に、シリカナノ粒子の大きさや形状の精密制御は、その性質や機能の制御において重要であるが、粒径の揃った5

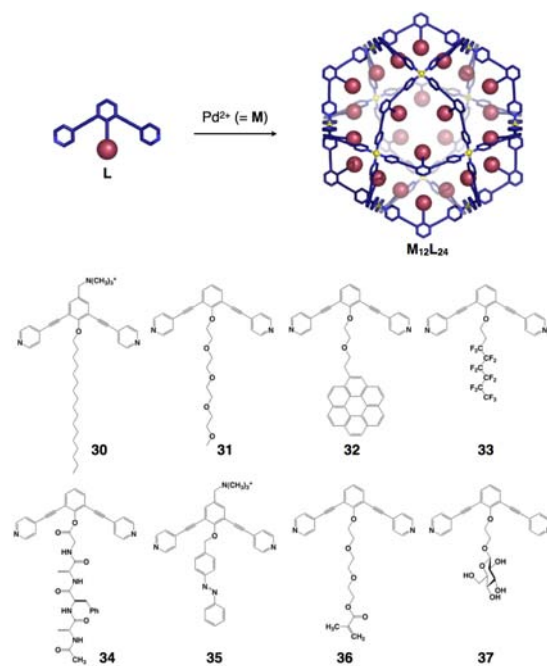


Fig. 8. Spheres confining a variety of the nano-phases.

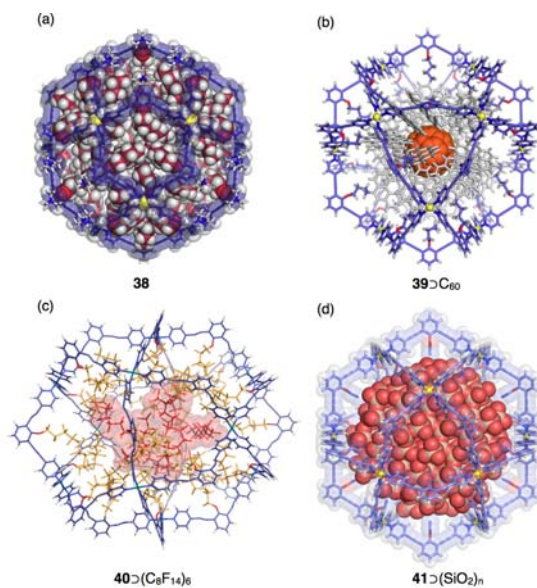


Fig. 9. X-ray + MM structures of the $M_{12}L_{24}$ spheres

nm以下の粒子を合成することは困難であった。そこで、明確な構造を有する $M_{12}L_{24}$ 球状錯体の内部空間をテンプレートとして用いて、シリカナノ粒子の合成を行った。配位子**37**から内面に24個のグルコースを配置した球状錯体**41**を合成し、その親水性内部でテトラメトキシシラン(TMOS)の縮合反応を行ったところ、質量分析および電子顕微鏡観察の結果より、 $PDI = 1.01$ 以下の極めて単分散性が高い直径3 nmのシリカナノ粒子(**41**)が合成できた (Fig. 9d)。²⁷⁾ また、球状錯体の大きさとTMOSの量を変えることにより、生成するシリカナノ粒子の粒径を自在に制御可能であることを見出した。さらに、小さなシ

リカ核を形成させたのち、アルコキシチタンの縮合を行うと、 $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ コアシェル構造のナノ粒子も単分散で調整できた。²⁸⁾

球状錯体の表面官能基化： $\text{M}_{12}\text{L}_{24}$ 錯体を構成する配位子の外側に官能基を導入すると、球状錯体の表面を官能基24個で修飾できる。この手法により、分布のない分子性のナノ粒子を構築できる。球状錯体が生体分子の対等のサイズを有することから、DNA、ペプチド、糖で修飾した配位子**42-44**より球状錯体を合成し、生体分子と相互作用するさまざまなナノ粒子を構築した (Fig. 10)。

DNA鎖を高密度に集積した球状錯体の表面は、相補配列を持つDNAの認識界面として機能すると期待される。チミン1-3塩基からなるオリゴヌクレオチド鎖を導入した二座配位子**42**とパラジウムイオンとを混合することで、表面をオリゴヌクレオチド鎖を24本で被覆した球状錯体**45**が定量的に生成した。直径は8.7 nmにも及ぶ。得られたチミン集積錯体**45**は、相補的な核酸塩基であるアデニンのオリゴマーを認識し、不溶化した。²⁹⁾同様に、配位子**43**からナノ粒子の表面をペプチドで修飾した球状錯体**46**を合成した。**43**のペプチド配列RKLPPDAはチタン認識能を持つことから、球状錯体**46**はチタン基板に不可逆的に結合することがわかった。³⁰⁾さらに、糖鎖分子を表面に集積した $\text{M}_{12}\text{L}_{24}$ 球状錯体を、生体膜表面に存在する糖鎖クラスターモデルとして配位子**44**から合成した。このモデル錯体は、糖鎖の数、位置、距離、曲率などの構造が一義的に定まっておらず、溶液中で取り扱うことが可能であるため、生理活性糖鎖の作用機構などを精密に解析でき、解明につなげられる理想的なモデルである。レクチンとの相互作用では、糖鎖末端構造が選択的に認識された。³¹⁾

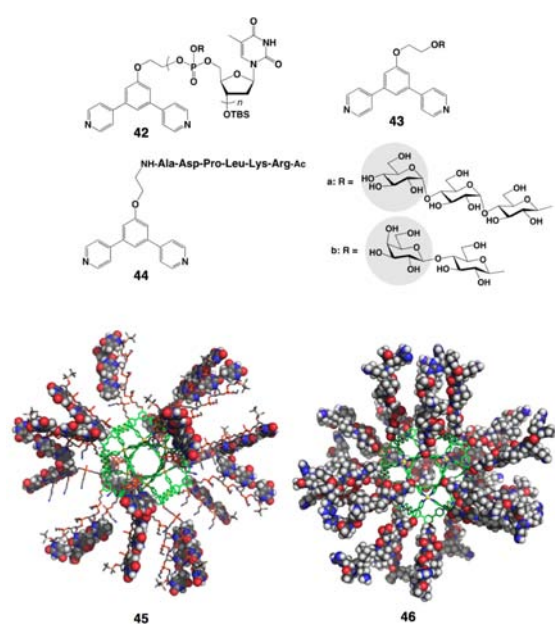


Fig. 10. Spheres coated with bio-fragments.

5. おわりに

この研究の出発点となった正方形分子の発見は、有機元素(CHNO)ではつくりにくい 90 度の結合角を有機骨格に取り入れてみたいという、ただそれだけの単純な分子設計が引き金であった。もっとも、金属イオンを 90° のブロックとして合成に使うという発想は、当時の常識に照らし合わせると、かなり突拍子もないものであったかも知れない。本研究で主役を務めている Pd(II)イオンは、有機合成研究者には触媒中心としての活用しか見えなかった。一方、無機化学研究者は、磁性、スピン、レドックス、発光などの物性・機能発現を金属中心に求め、これらの現象を示さない Pd(II)イオンは興味の対象外であった。どちらの分野のエキスパートにも思いつかない、素人の単純な発想が功を奏したと思う。「単純に、単純に考える」が、研究でもっとも重要なことなのかも知れない。

それから 20 年以上が経過し、これほど息の長い研究になるとは思いもよらなかった。長続きをした理由はふたつある。ひとつは、この研究が単なる構造の構築に終わらず、空間創出とその空間を活用した「自己組織化空間の化学」へと展開できたことである。空間という場ではあらゆる現象を試すことができ、また研究者によっても空間の見方(見え方)がまったく異なるため、そこには無限の展開が生まれる。数年が経過する毎に、「そろそろやり尽くしたかな？」という思いと「まだ氷山の一角を見たに過ぎないかも知れない」という思いが交錯する不思議な研究である。しかし、まだまだ上げたいこと、やり残したこと、手着かすのアイデアは山ほどある。当面は、その後者の思いにかけてみよう。

謝辞 この研究が長続きをしたもう一つの理由は、言うまでもなく素晴らしい共同研究者に恵まれ、多くの若い研究者が心を一つにして大きな目標に挑んでくれたことである。スタッフとして筆者を支えてくれた楠川隆博博士(現京都工繊大准教授)、富永昌英博士(現徳島文理大講師)、吉沢道人博士(現東工大准教授)、河野正規博士(現 POSTECH 教授)、佐藤宗太博士、村瀬隆史博士、猪熊泰英博士に深謝する。また、日夜を問わず研究に励んでくれた博士研究員、博士および修士・学士学生諸君、さらには引用文献に名前を記した多くの共同研究者に厚く感謝申し上げます。

最後になりましたが、この度の東北地方太平洋沖地震により被災された皆様には心よりお見舞いを申し上げます。

文献

- 1) M. Fujita, J. Yazaki, K. Ogura, *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 5645-5647 (1990).
- 2) M. Fujita, D. Oguro, M. Miyazawa, H. Oka, K. Yamaguchi, K. Ogura, *Nature* **378**, 469-471 (1995).

- 3) (a) M. Fujita, K. Umemoto, M. Yoshizawa, N. Fujita, T. Kusukawa, and K. Biradha *Chem. Commun.*, **6**, 509-518 (2001). (b) M. Fujita, *Chem. Soc. Rev.*, **27**, 417-425 (1998). (c) M. Fujita, M. Tominaga, A. Hori, and B. Therrien, *Acc. Chem. Res.*, **38**, 369-378 (2005). (d) M. Fujita, K. Ogura, *Coord. Chem. Rev.*, **148**, 249-264 (1996).
- 4) (a) T. Kusukawa and M. Fujita, *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 13576-13582 (2002). (b) T. Kusukawa, M. Yoshizawa, and M. Fujita, *Angew. Chem. Int. Ed.* **40**, 1879-1884 (2001)
- 5) M. Yoshizawa, J. K. Klosterman, and M. Fujita, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **48**, 3418-3438 (2009).
- 6) T. Murase, S. Horiuchi, and M. Fujita, *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 2866-2867 (2010).
- 7) Y. Nishioka, T. Yamaguchi, M. Yoshizawa, and M. Fujita, *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 7000-7001 (2007).
- 8) M. Yoshizawa, M. Tamura, and M. Fujita, *Science*, **312**, 251-254 (2006).
- 9) M. Yoshizawa, Y. Takeyama, T. Kusukawa and M. Fujita, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **41**, 1347-1349 (2002).
- 10) M. Yoshizawa, Y. Takeyama, T. Okano, and M. Fujita, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 3243-3247 (2003).
- 11) Y. Nishioka, T. Yamaguchi, M. Kawano, and M. Fujita, *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 8160-8161 (2008).
- 12) M. Yoshizawa, S. Miyagi, M. Kawano, K. Ishiguro, and M. Fujita, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 9172-9173 (2004).
- 13) Y. Furutani, H. Kandori, M. Kawano, K. Nakabayashi, M. Yoshizawa, and M. Fujita, *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 4764-4768 (2009).
- 14) (a) H. Ito, T. Kusukawa and M. Fujita, *Chem. Lett.*, **29**, 598-599 (2000). (b) M. Yoshizawa, N. Sato, and M. Fujita, *Chem. Lett.*, **34**, 1392-1393 (2005).
- 15) K. Takaoka, M. Kawano, T. Ozeki, and M. Fujita, *Chem. Commun.*, 1625-1627 (2006).
- 16) M. Kawano, Y. Kobayashi, T. Ozeki, and M. Fujita, *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 6558-6559 (2006).
- 17) M. Tominaga, K. Suzuki, M. Kawano, T. Kusukawa, T. Ozeki, S. Sakamoto, K. Yamaguchi, and M. Fujita *Angew. Chem. Int. Ed.* **43**, 5621-5625 (2004).
- 18) S. Sato, Y. Ishido, and M. Fujita, *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 6064-6065 (2009).
- 19) Q.-F. Sun, J. Iwasa, D. Ogawa, Y. Ishido, S. Sato, T. Ozeki, Y. Sei, K. Yamaguchi, and M. Fujita, *Science*, **328**, 1144-1147 (2010).
- 20) K. Suzuki, J. Iida, S. Sato, M. Kawano, and M. Fujita, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **47**, 5780-5782 (2008).
- 21) M. Tominaga, K. Suzuki, T. Murase, and M. Fujita, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 11950-11951 (2005).
- 22) K. Suzuki, K. Takao, S. Sato, and M. Fujita, *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 2544-2545 (2010).
- 23) S. Sato, J. Iida, K. Suzuki, M. Kawano, T. Ozeki, and M. Fujita, *Science*, **313**, 1273-1276 (2006).
- 24) K. Suzuki, M. Kawano, S. Sato, and M. Fujita, *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 10652-10653 (2007).
- 25) T. Murase, S. Sato, and M. Fujita, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **46**, 5133-5136 (2007).
- 26) T. Murase, S. Sato, and M. Fujita, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **46**, 1083-1085 (2007).
- 27) K. Suzuki, S. Sato, and M. Fujita, *Nature Chem.*, **2**, 25-29 (2010).
- 28) K. Suzuki, K. Takao, S. Sato, and M. Fujita, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **50**, 4858 (2011).
- 29) T. Kikuchi, S. Sato, and M. Fujita, *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 15930-15932 (2010)
- 30) M. Ikemi, T. Kikuchi, S. Matsumura, K. Shiba, S. Sato, and M. Fujita, *Chem. Sci.*, **1**, 68-71 (2010).
- 31) N. Kamiya, M. Tominaga, S. Sato, and M. Fujita, *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 3816-3817 (2007).