

論文審査の結果の要旨および担当者

| | |
|------|---------|
| 報告番号 | ※ 甲 第 号 |
|------|---------|

氏 名 西野 智雄

論 文 題 目 Development of Macrocyclic Metal Complexes
Based on Self-assembly

(自己組織化を基にした大環状金属錯体の構築)

論文審査担当者

主 査 名古屋大学大学院理学研究科 教 授 博士 (工学) 田中 健太郎
委 員 名古屋大学物質科学国際研究センター
教 授 理学博士 渡辺 芳人
委 員 名古屋大学物質科学国際研究センター
教 授 博士 (理学) 唯 美津木

論文審査の結果の要旨

金属錯形成を介した自己組織化は、シンプルな分子部品から複雑なナノ構造体を自発的に構築する方法論として有用であり、近年目覚ましい発展を遂げている。しかし、安定な分子組織を自在に構築するためには、いくつかの克服すべき問題点も残されている。(1) 錯形成反応における「結合と解離の可逆性」は、目的とする分子組織を熱力学的に最安定な化学種として得るために不可欠であるが、解離反応の存在ゆえに、構築した分子組織の速度論的安定性が乏しい。(2) そのため、さらに高次の分子組織構築への利用が限定される。(3) 自己組織化から得られる分子組織には様々な構造多様性が考えられるが、複雑な組織構築には個々の精密な分子設計が必要である。申請者は、 β -ジケトン型配位子の金属錯形成反応を利用して、上記の問題点の克服に取り組んだ。

申請者は、自己組織化により構築した熱力学的に安定な構造を持つ分子組織を、速度論的に安定化する方法論の創出について検討を行った。金属錯体は、金属イオンの酸化状態によって、配位子と金属イオンの結合-解離平衡速度が異なる。早い結合-解離平衡を利用した自己組織化による分子組織の形成と、平衡を不活化した分子組織の安定化を組み合わせることで、速度論的に安定な分子組織を構築する方法論を確立した。配位子: Co(II)イオン = 4:4 型大環状錯体を自己組織的に形成した後に、Co(II)中心を置換不活性な Co(III)イオンへと酸化することで構造の固定化された環状錯体を合成し、その安定性を明らかにした。金属錯体の酸化数変化により、金属-配位子結合の安定化を図ることで、目的とするディスクリートな分子組織を速度論的に安定に構築する方法は非常に簡便であり、さらに複雑かつ巨大な分子組織の構築にも適用可能であると考えられる。

次に、構築した大環状錯体が速度論的に安定な 4 価カチオンであることを用い、アニオン性ポルフィリンとの高次複合体を構築した。光合成活性中心のスペシャルペアに類似した構造を持つディスクリートなポルフィリン 2 量体や二次元ナノシートを形成することを示した。一般的に、静電相互作用は方向選択性がない結合であるが、本研究のように構造の固定化された環状錯体をテンプレートとして、比較的長周期に分散した多点での静電相互作用を利用すれば、明確な構造を持つナノ分子組織が構築できることを示した。

また、金属錯形成を用いた新規インターロック型分子の構築を通して、自己組織的に構築可能な構造の多様性の拡張を行った。上述の金属配位子を二分子、架橋鎖で連結した配位子と Co(II)イオンとの自己組織化により、大環状金属錯体が互いにインターロックした [2] カテナンを形成することが明らかとなった。このカテナンは、2 つの大環状金属錯体間が、4 つの架橋鎖で結ばれており、梯子形カテナンである。この構造は、位相幾何学的に空間グラフに分類される分子構造を持ち、トポロジカル不斉な分子組織である。本研究で合成された梯子形カテナンは、初めて合成された分子構造であり、トポロジカル不斉な分子群のライブラリーに、新たな例として加わるものである。本結果により、分子部品の適切な設計により、自己組織的な合成法が、多様な分子組織構築に拡張できることを示した。

以上、申請者は、金属錯形成反応を利用した自己組織化による分子組織構築において、分子組織の速度論的安定化や構造多様性の拡張について、新たな方法論の確立に成功した。これらの知見は、自己組織的に構築する分子組織に広く適用でき、金属錯体化学や超分子化学の可能性を広げるものである。以上の理由により、申請者は博士(理学)の学位を授与される十分な資格があるものと認められる。