

博士論文要約

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

Toshio NISHINO

西野 智雄

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、以下に示す例のとおり、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、自己組織化によって得られた分子組織を分子部品として、さらに高次の分子組織構築に用いる場合、他の構成要素と安定性に基づく干渉を起こさないように、組み合わせが限定される。(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、まだ合成に成功していないトポロジカルにユニークな構造が数多く残されている。申請者は、本論文において、 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(1)から(3)の問題点の克服に取り組んだ。

第二章では、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について述べた。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構築と、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が構築できると考えた。高酸化数の金属イオンは、速度論的に安定な配位結合を形成する傾向がある。本研究では、配位子交換速度の速い Co(II)イオンと、二方向に金属イオンへ配位できる 90 度に屈曲した金属配位子との錯形成により、配位子 : Co(II)イオン = 4:4 型大環状錯体を自己組織的に構築した後に、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た。さらに、この環状錯体が、競合する配位子の存在下においても配位子交換を起こさず、その構造を保持することを明らかにした。このように、金属錯体の酸化数を変えて、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。

第二章で構築した大環状錯体は速度論的に安定であることから、他の構成要素との共存下で、より高次の分子組織を構築する上でも、ビルディングブロックとして利用可能である。筆者は特に、この大環状錯体が、 15 \AA の間隔で環状に配置された 4 つの正電荷を持つことに着目し、大きなカチオン種として捉え、アニオン性ポルフィリンとの多重の静電相互作用を利用したナノ構造体のプログラム構築に取り組んだ。まず第三章では、テトラカチオン性大環状錯体を用いたジアニオン性ポルフィリンの組織化について述べた。広い π 平面を有するポルフィリンは、 π - π 相互作用により互いにスタッキングして、ポリメリックなスタッキング会合体を形成する傾向がある。そのため、ポルフィリンを用いたディスクリートな分子組織を構築するためには、 π - π 相互作用以外の相互作用を併用する必要がある。検討の結果、筆者は、大環状錯体との結晶中においてジスルホナトポルフィリン 2 分子が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スタッキング型 2 量体を形成することを示した。次に、第四章では、上述のテトラカチオン性大環状錯体とテトラアニオン性ポルフィリンからなる二次元シートの構築について述べた。結晶中において、テトラカチオン性環状錯体とテトラスルホナトポルフィリンは、双方の電荷を打ち消すように格子状に配列されることでシート構造を形成し、そのシート同士が層状に積み重なって組織化していた。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。

第五章では、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組織のライブラリーに、新たな例として加わるものである。本結果により、分子部品の適切に設計により、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。