

博士論文要約

Programmable Construction of Porphyrin/Phthalocyanine Face-to-Face Assembly and Its Application to Supramolecular Catalyst

(ポルフィリン／フタロシアニン Face-to-Face 型分子組織の
プログラム構築と超分子触媒への応用)

Nozomi MIHARA

三原 のぞみ

機能性のコンポーネントを精密に組織化することで、単一分子だけを用いては達成できないような、分子組織としての高度な機能の創製をおこなえる可能性がある。多数のコンポーネントから分子組織を構築する上で、非共有性相互作用を用いた自己組織化のプロセスは有用である。同一化学種の対称的な組織化に加え、複数の異種の分子コンポーネントを数・種類・相対配置を制御して組織化できれば、極めて高機能な分子システムの創製が期待できる。

申請者は本博士論文において、機能性分子システムとして、広い平面を有する機能性金属錯体であるポルフィリン・フタロシアニンが平面を向かい合わせて会合した Face-to-Face 型会合体に注目した。このような会合体内の平面性錯体間に生じる電子的相互作用を、平面性錯体の間に生じる空間を利用したゲスト分子の認識や、触媒反応へ展開することが期待できる。さらに、ポルフィリン・フタロシアニンは、中心金属に応じて、酸化還元活性・触媒活性などの異なる機能を発現するため、機能性分子システムのコンポーネントとして魅力的である。申請者の所属する研究室は、ポルフィリンとフタロシアニンが柔軟な超分子構造であるロタキサン結合を介して Face-to-Face 型に連結された二量体の合成について報告した。そこで本博士論文では、このポルフィリン／フタロシアニン 4 重ロタキサン型ダイマーをプラットフォームとして用い、異種のポルフィリン・フタロシアニン金属錯体のプログラム配列化および、超分子触媒の構築をおこなった。

第 2 章では、4 重ロタキサン型ダイマーが 4 つのアンモニウムカチオンを有することを利用し、4 つのスルホン酸アニオンを有するポルフィリン (TPPS) との、イオン性相

相互作用による 1:1 会合体を構築した。X 線結晶構造解析の結果、この会合体中では、TPPS がフタロシアニンの真上にスタッキングして会合しており、両者の間には明確な電子的相互作用が確認された。この方法を利用し、第 3 章では、TPPS に導入する金属イオンを変えることで、フタロシアニンユニットの電子状態を制御できることを見出した。中心金属イオンの価数がそれぞれ異なるアニオン性ポルフィリンを用いて 4 重ロタキサン型ダイマーとイオン性会合体形成をおこなうことで、フタロシアニンユニットの酸化還元電位を制御できた。今後この方法は、TPPS との会合体形成による、フタロシアニンユニットの触媒活性の制御に応用できると考えられる。

第 4・5 章においては、2 つの異なる方法を用いて、異種の金属イオンを 4 重ロタキサン型ダイマーに配列化した。第 4 章では、あらかじめ金属イオンを導入したフタロシアニンと、金属フリーのポルフィリンとの間で 4 重ロタキサン形成反応を行うことで、異種金属イオンを配列化した 4 重ロタキサン型ダイマーを合成した。第 5 章では、4 重ロタキサン型ダイマーのポルフィリンユニットまたはフタロシアニンユニットへ金属イオンを選択的に導入することで、異種 2 核錯体を得た。さらに、構築した 4 重ロタキサン型ダイマーの異種 2 核錯体と、アニオン性ポルフィリンとのイオン性会合体形成を利用することで、3 つの異なる金属イオンを配列化したスタッキング型異種 3 核錯体が構築できることを示した。

第 6 章では、4 重ロタキサン型ダイマーの Fe₂ 核錯体を利用し、酸素の電気化学的還元触媒を構築した。酸素の 4 電子還元反応は、燃料電池のカソード反応として知られており、小さな過電圧で、選択的に 4 電子還元反応を触媒する遷移金属触媒の開発が求められている。4 重ロタキサン型ダイマーの酸素架橋 Fe₂ 核錯体の酸素還元活性を測定したところ、参照化合物である酸素架橋鉄フタロシアニンダイマー、酸素架橋鉄ポルフィリンダイマーおよび、既報のリジッドなリンカーにより連結された鉄フタロシアニンダイマーに比べ、小さい過電圧で触媒反応が進行した。さらに、4 電子還元反応が高選択的に進行し、副反応である 2 電子還元反応の割合は小さいことがわかった。これらの結果はフレキシブルなロタキサン結合により連結された Fe ポルフィリンと Fe フタロシアニンが協同的に働いたことによると考えられる。

第 7 章では、4 重ロタキサン型ダイマーの窒素架橋 Fe₂ 核錯体を利用し、低級アルカンの酸化触媒を構築した。メタンやエタンなどの低級アルカンは、天然ガスの大部

分を占めるが、その不活性さのため、化成品原料としての利用が難しいことが知られている。このため、低級アルカンを酸化し、直接工業的に有用な化合物を得る触媒の開発は、近年のエネルギー問題解決のための喫緊の課題である。本章では、4重ロタキサン型ダイマーの窒素架橋 Fe₂ 核錯体が、エタンを触媒的に酸化して、エタノール、アセトアルデヒド、酢酸を生成することを見出した。

このように本博士論文では、異種のポルフィリンやフタロシアニンの金属錯体を精密組織化する方法を確立し、超分子触媒に応用した。本方法で構築できる Face-to-Face 型組織体は、今後、触媒のみならず、磁性材料、分子素子など、さらに高度な機能発現のためのプラットフォームとなることが期待できる。