

ポルフィリンの超分子集合体の構築：  
分子集合カプセルと分子集合ギア

メタデータ	言語: ja 出版者: 静岡大学 公開日: 2022-06-15 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 中林, 翔 メールアドレス: 所属:
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10297/00029017">http://hdl.handle.net/10297/00029017</a>

(課程博士・様式7) (Doctoral qualification by coursework, Form 7)

# 学位論文要旨

Abstract of Doctoral Thesis

専攻： 光・ナノ物質機能 氏名： 中林 翔

論文題目：ポルフィリンの超分子集合体の構築：分子集合カプセルと分子集合ギア

論文要旨：

超分子化学が J.-M. Lehn らによって確立されて以来、多種多様な構造や機能を持った超分子が構築されてきた。ある構造・機能を有する超分子を構築することを考えたとき、構成する分子に何を用いるか、どのような分子間相互作用を駆動力とするかは重要な点である。例えば、分子間相互作用点の数や配向性は、超分子集合体の構造が収束的か発散的かに直結する。また、超分子に刺激応答機能を発現させたい場合には、そのような機能を持つ分子や官能基を超分子に組み込む必要がある。さらに、小分子を包接する超分子にナノ空間が必要なように、構造と機能の関係も重要である。一般に高機能な超分子ほど、サイズが大きくなり、構造も複雑となり、構築するのが難しくなる。そのため、ビルディングブロックに機能性分子がよく用いられる。例えば、 $18\pi$ 電子系の芳香族分子であるポルフィリンである。ポルフィリンは特異な電子・光特性を持ち、金属イオンと錯形成させることで電子特性が変化し、金属イオンによっては中心金属に配位子を配位させることが可能となる。また、ポルフィリン  $\text{Fe(III)Cl}$  などのように触媒活性を持たせることもできる。そのため、光捕集や分子内エネルギー移動、ナノ空間内での触媒反応など多岐にわたる機能発現を目的としてポルフィリンがビルディングブロックとして用いられてきた。

しかし、多数のポルフィリン分子を分子集合させるという観点において、異種のポルフィリンを積層させたり、ポルフィリン同士がある距離・角度で接触するように整列させ、構築した分子集合体に新たな機能を発現させることは重要な課題であるが、報告例は少ない。本研究では、複数のポルフィリン分子からなる分子集合体を設計・構築し、その集合体に新たな機能を発現させることを目的とした。本研究は、分子集合体を構築する際に分子を狙い通りに配列させるという点、ポルフィリンを用いて分子集合体にいかに機能を発現させることができるかという点において意義があると考えられる。

本学位論文は序章と第1～3章からなり、第1,2章は分子集合カプセル、第3章は分子集合ギアに関する研究を行った。第1章では、レゾルシノールポルフィリン  $\text{Zn(II)}$  誘導体 (**1-Zn**) とピリジルエチニルキャビタンド (**2**) からなる 1:2 分子集合カプセル **2•1-Zn•2** の形成を見出した。**2•1-Zn•2** は **1-Zn** の両面を 2 分子の **2** でキャップされた構造となっており、**1-Zn** を境に等価の 2 つのキャビティを有している。2 つのキャビティには、それぞれゲスト **G**

を1分子ずつ包接可能である。また、**G**とリガンド**L2**の両方を加えた系では、2つのキャビティは等価であるが、**G**と**L2**それぞれ1分子ずつ包接したヘテロゲスト包接カプセル**G/L2@(2•1-Zn•2)**を形成することがわかった。さらに、**1-Zn**と**2**に二座配位子であるDABCO(**L3**)を2:2:1で混合した系では、**1-Zn**が2分子縦に配列し、その両端を2分子の**2**がキャップした構造のカプセル**G/G@(2•1-Zn•L3•1-Zn•2)**を形成することを見出した。会合挙動の調査により、**G/G@(2•1-Zn•L3•1-Zn•2)**の熱力学的安定性において、**1-Zn**間の4点PhOH⋯O(H)Ph水素結合とZn-N配位結合が共同的に働くことが重要であることが分かった。

第2章では、フェノールポルフィリン誘導体**1**またはレゾルシノールポルフィリン誘導体**2**はCDCl<sub>3</sub>中、電子不足なゲスト**G1**存在下でピリジルポルフィリン誘導体**3**と混合すると、層状会合体**G1@(1•3)**または**G1/G1@(3•2•3)**を形成することを見出した。どちらの会合体も、ポルフィリン間の複数のPhOH⋯Npy水素結合だけでは安定ではないが、ゲスト包接によりポルフィリンとゲスト間に分子間相互作用が働き、安定な会合体を定量的に形成することがわかった。Znポルフィリン**1-Zn**、**2-Zn**、**3-Zn**を組み合わせることで、フリーベースポルフィリンとZnポルフィリンからなる会合体**1-Zn•3**、**1•3-Zn**、**1-Zn•3-Zn**、**3•2-Zn•3**、**3-Zn•2•3-Zn**、**3-Zn•2-Zn•3-Zn**を形成できる。これらの会合体では、会合体を構成するZn-ポルフィリンの分子数によって、ゲスト包接の傾向に違いが見られた。

第3章では、テトラアリアルポルフィリンRh(III)Cl**2**とヘキサキス[4-(4-ピリジル)フェニル]ベンゼン**5**を6:1で混合すると、Rhとピリジル基の配位結合に基づき自己集合し、6:1錯体**2<sub>6</sub>•5**を形成することを見出した。この配位結合は非常に強力で、80°Cに加熱しても結合は切れない。6:1錯体の低温<sup>1</sup>H NMRを測定したところ、ポルフィリンのアリアル部分が長くなり、嵩高さが増すにつれて、錯体のシグナルがよりブロードする様子が観測された。即ち、この錯体の6枚のRhポルフィリン**2**のアリアル基部位が大きくなるにつれて互いに噛み合い、Rh-Npy配位結合を軸にした**2**の回転が隣のRhポルフィリンに伝達される分子ギアになっていることが示唆された。**5**よりも軸部分が短いヘキサキス(4-ピリジリエチニル)ベンゼン**6**もRhポルフィリン**2**と6:1錯体**2<sub>6</sub>•6**を形成する。**6**は**5**よりも分子ギアの軸部分が短いため、歯車分子であるポルフィリンRh(III)Clが噛み合いやすくなっている。低温<sup>1</sup>H NMRによりギア機能評価をしたところ、シグナルがかなり複雑に分裂し、**2<sub>6</sub>•6**が分子ギアになっていることが示唆された。