

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	http://hdl.handle.net/10297/00029017

学位論文要約

Summary of Doctoral Thesis

専攻： 光・ナノ物質機能専攻 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

論文要約：

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 π 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特性・光物性を持ち、遷移金属イオンと錯形成させることで電子特性や光物性が変化し、遷移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 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。

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配列させ、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。しかし、そのような分子集合体の報告例は少ない。本学論文では、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、ポルフィリン分子集合体を構築する際にポルフィリン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章ではポルフィリンを基盤とする分子集合カプセルについて、第3章ではポルフィリンを基盤とする分子集合ギアに関する研究を行った。

第1章：Zn-ポルフィリンとキャビタンドからなる 1:2 分子集合カプセルおよび DABCO を介した 2:2 分子集合カプセルの構築と会合挙動

第1章では、Zn-*meso*-tetrakis(4-dodecyl-3,5-dihydroxyphenyl)porphyrin レゾルシノールポルフィリン Zn(II)誘導体 (**1-Zn**)と tetrakis(4-pyridylethynyl)cavitand ピリジルエチニルキャビタンド (**2**)を C₆D₆ 中 1:2 で混合し加熱すると、8点の ArOH⋯Npy 水素結合に基づき **1-Zn** の両面が2分子の **2** でキャップされたカプセル **2•1-Zn•2** を定量的に形成することがわかった。1点の ArOH⋯Npy 水素結合は Zn-Npy 配位結合よりもはるかに弱い、多点的かつ協奏的に **1-Zn** と **2** の間で8点で ArOH⋯Npy 水素結合することにより、Zn-Npy 配位結合よりも水素結合カプセル **2•1-Zn•2** の形成が優先することがわかった。

カプセル **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、ゲスト分子として1-アセトキシ-3,5-ジメトキシベンゼン(**G**)をそれぞれ1分子ずつ包接でき、ゲスト包接カプセル **G/G@(2•1-Zn•2)** を形成する。また、**G** とピリジル配位子4-(4-メチルフェニル)ピリジン(**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。また、**L2** を大過剰添加しても8点の ArOH⋯Npy 水素結合は維持され、**G/L2@(2•1-Zn•2)** の形成を維持できることがわかった。

さらに、**1-Zn** と **2** に二座配位子である 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane (DABCO, **L3**)を 2:2:1 で混合した系では、**1-Zn** と **L3** が Zn-N 配位結合によって 2:1 錯体 **1-Zn•L3•1-Zn** を形成し、2分子の **1-Zn** が縦に配列し、合計8点の ArOH⋯Npy 水素結合によって **1-Zn•L3•1-Zn** 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、2分子の **1-Zn** 間の4点の ArOH⋯O(H)Ar 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：水素結合に基づく積層型ポルフィリン集合体の構築とゲスト包接挙動

第2章では、*meso*-tetrakis(4-dodecyl-3-hydroxyphenyl)porphyrin フェノールポルフィリン誘導体 **1** または *meso*-tetrakis(4-dodecyl-3,5-dihydroxyphenyl)porphyrin レゾルシノールポルフィリン誘導体 **2** は CDCl₃ 中、電子不足なゲスト分子パーフルオロベンゼン **G1** 存在下で *meso*-tetrakis(6-dodecyl-3-pyridyl)porphyrin ピリジルポルフィリン誘導体 **3** と 1:1 または 1:2 で混合すると、**G1** を1分子包接した ArOH⋯Npy 水素結合に基づく二重積層カプセル **G1@(1•3)** または **G1** を2分子包接した三重積層カプセル **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 ArOH⋯Npy 水素結合だけでは安定ではないが、電子不足なゲストの包接によりポルフィリンとゲスト間に p-p スタッキング相互作用に加え、静電相互作用とドナー-アクセプター相互作用が働き、安定な会合体を定量的に形成することがわかった。事実、ゲスト存在下、二重積層カプセル **1•3** の形成はパーフルオロベン

ゼン **G1** > ペンタフルオロベンゼン **G2** >> 1,2,4,5-テトラフルオロベンゼン **G3** >> 1,3,5-トリフルオロベンゼン **G4** の順に低下することがわかった。

また、二重積層カプセル **1•3** および三重積層カプセル **3•2•3** は、*p*-ジニトロベンゼン **G5** やナフトキノン **G6** も強く包接することがわかった。二重積層カプセル **1•3** に対するゲスト包接能は、競争包接実験から **G6** < **G5** < **G1** の順に増加することがわかった。一方、三重積層カプセル **3•2•3** に対するゲスト **G1** と **G5** との競争包接では包接比 **G1/G1@ (3•2•3):G1/G5@ (3•2•3):G5/G5@ (3•2•3)** = 0.35:0.54:0.11 となり、**G1** と **G6** との競争包接では包接比 **G1/G1@ (3•2•3):G1/G6@ (3•2•3):G6/G6@ (3•2•3)** = 0.29:0.53:0.18 となり、三重積層カプセル **3•2•3** に対するゲスト包接能は、**G5** < **G6** < **G1** の順に増加することがわかった。

また、ゲスト **G1** 存在下、フリーベースポルフィリン **1**、**2**、**3** と 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 **G1** 包接二重積層カプセル **G1@ (1-Zn•3)**、**G1@ (1•3-Zn)**、**G1@ (1-Zn•3-Zn)**、**G1** 包接三重積層カプセル **G1/G1@ (3•2-Zn•3)**、**G1/G1@ (3-Zn•2•3-Zn)**、**G1/G1@ (3-Zn•2-Zn•3-Zn)** を形成できることがわかった。これらの積層カプセルでは、積層カプセルを構成する 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ることがわかった。Zn-ポルフィリンを含む二重積層カプセル **1•3-Zn**、**1-Zn•3**、**1-Zn•3-Zn** に対するゲスト包接能は、競争包接実験から **G1** < **G5** < **G6** の順に増加することがわかった(**1•3** に対するゲスト包接能は **G6** < **G5** < **G1**)。また、Zn-ポルフィリンを含む三重積層カプセル **3•2-Zn•3**、**3-Zn•2•3-Zn**、**3-Zn•2-Zn•3-Zn** に対するゲスト包接能も、**G1** < **G5** < **G6** の順に増加した(**3•2•3** に対するゲスト包接能は **G5** < **G6** < **G1**)。

第3章：配位結合に基づくテトラアリールポルフィリン Rh(III)Cl とヘキサピリジルベンゼン誘導体との 6:1 分子集合体：6 枚歯分子集合ギアを指向して

第3章では、テトラキス(4-メチルフェニル)ポルフィリン Rh(III)Cl (**1**)、テトラキス[4-(4-メチルフェニル)フェニル]ポルフィリン Rh(III)Cl (**2**)、テトラキス{4-[3,5-ビス(2-エチルヘキシルオキシ)フェニル]フェニル}ポルフィリン Rh(III)Cl (**3**)、または、テトラキス{4-{4-[3,5-ビス(2-エチルヘキシルオキシ)フェニル]フェニル}フェニル}ポルフィリン Rh(III)Cl (**4**)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、**1~4** の Rh 部位と **5** のピリジル基との Rh-Npy 配位結合に基づき自己集合し、6:1 錯体 **1•5**、**2•5**、**3•5**、**4•5** を形成することを見出した。この Rh-Npy 配位結合は非常に強力で、80°C に加熱しても結合は解離しないことがわかった。6:1 錯体 **1•5**、**2•5**、**3•5**、**4•5** の CD₂Cl₂ 中での低温 ¹H NMR を測定したところ、**1•5** の ¹H NMR シグナルは 298 K ~ 183 K でほとんど変化しないのに対し、**2•5**、**3•5**、**4•5** では、低温にするにつれ、また、ポルフィリンのアリール部位が長くなり、かつ、嵩高さが増すにつれて、錯体の ¹H NMR シグナルがよりブロードする様子が観測された(**2•5** < **3•5** < **4•5**)。即ち、**2•5** 以上の錯体は、6 枚の Rh ポルフィリン **2**、**3**、**4** では、アリール基部位が大きくなるにつれて互いの噛み合い度が高くなり、Rh-Npy 配位結合を軸

にした **2**、**3**、**4** 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-ピリジルエチニル)ベンゼン **6** も Rh ポルフィリン **2** と 6:1 錯体 **2₆•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 ¹H NMR 測定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、**2₆•6** が分子ギアになっていることが示唆された。