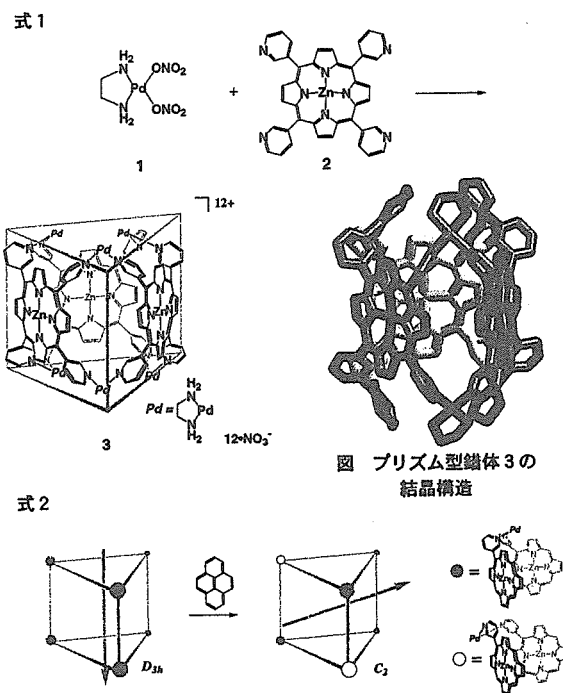


ポルフィリンプリズムの定量的自己集合

(総研大¹・名大院工²・千葉大分析セ³)○藤田典史¹・藤田 誠²・坂本 茂³・山口健太郎³

ポルフィリン類は光合成活性中心やヘモグロビンなど生体内においてエネルギーの移動や貯蔵、電子移動、酸素の可逆的な吸脱着など非常に高度な機能を現している。本研究では2価 Pd 錯体 **1** とパネル状分子であるピリジル置換ポルフィリン配位子 **2** との自己集合を検討した(式1)。その結果(1)₆(2)₃の組成を持つプリズム型錯体 **3** が定量的に自己集合することが明らかとなった。構造は二次元 NMR、ESI-MS 及び X 線構造解析により決定した(図)。

ポルフィリン環に囲まれた疎水的な内部空孔は様々な有機分子を包接する。ピレン分子はプリズム型錯体に効率的に取り込まれ、1:1 包接錯体を形成した。詳細な解析を行った結果、ゲスト分子を包接する際、構造の変化が誘起され D_{3h} から分子性不斉を有する C₂ へホスト骨格の対称性が低下していることが明らかとなった。この対称性の変化は、ピレンを包接する際 Py-Pd-Py の配座が1枚のポルフィリン環の対面二カ所で反転していることを示唆した(式2)。一方ピレン分子は元々の対称性を失っておらず、空孔内部で高速回転していると考えられる。



両親媒性ルテニウムシアノ錯体の界面での組織化

(中央大理工)○長谷部恵一・井上宮雄・芳賀正明・川舟功朗

【はじめに】気水界面は次元性をもつ場であるので、次元的に制御された自己組織化あるいは錯形成を行うことにより新しい分子集合体の構築が可能である。これまで金属錯体の気水界面での配向制御や錯形成について報告してきた。今回、シアノ基を架橋基とする事で、多様な集積化が期待される両親媒性ルテニウムシアノ錯体(1)を合成し、その界面組織化について検討した。

【結果と考察】錯体1を気水界面に展開する場合に、下層液が超純水、Cu²⁺イオン、Cd²⁺イオンと変えた場合、π-A曲線に変化が観測される。超純水の場合、分子極限面積は0.65nm²/moleculeで、三座配位面が気水界面に対して垂直に配向したとして予想される値と一致する。一方、下層液がCuSO₄水溶液の場合には0.75nm²/molecule、CdSO₄水溶液の場合には0.78nm²/moleculeで、面積の拡大が見らる。これは、ルテニウム錯体と金属イオンとの錯形成が起こるためである。興味あることは、錯形成による生成物が、Ru錯体と金属イオンを溶液中で錯形成させた場合と気水界面で錯形成させた場合とで違うことがν(CN)のシフトから推定される。(溶液からでは2103cm⁻¹に、LB膜では2077cm⁻¹) この違いは界面で錯体自身がテープ状の集合体として自己組織化しているために下方に向けたシアノ基のみが配位に利用されるためであることが、錯体1のLB膜のマイカ上でのAFM測定から明らかになった。このように界面での錯形成と溶液での錯形成が配位構造の違いとして明白に現れた系は珍しい。

1) K. Wang, M. Haga, H. Monjushiro, M. Akiba, Y. Sasaki, Inorg. Chem. 39, in press(2000); M. Haga, N. Kato, H. Monjushiro, K. Wang, Supramol. Sci., 5, 337 (1998)

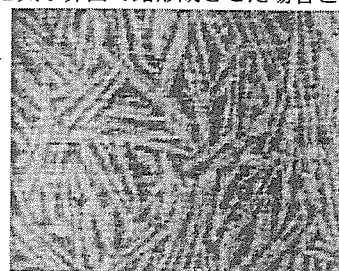
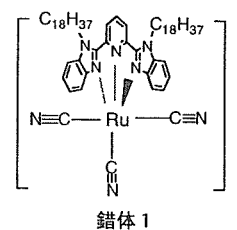


Fig 1. 錯体1 LB膜のマイカ上でのAFM像(横フルスケール3 μm)