

自己集合性動的分子システムの開発

平岡秀一

東京大学大学院理学系研究科

金属錯体は金属イオンのもつ多様な配位構造や特異な電子構造から、機能性分子の宝庫と言えるが、金属イオンのもつ多くの特性の中から目的とする機能を引き出すためには、適切な金属イオンの選択のみならず、金属イオンの機能発現場として働く金属配位子の設計が重要となる。本研究では金属イオンの動的特性を引き出すための新規多座配位子として、金属錯体の構造情報に加え動的特性をプログラムしたディスク状多座配位子をデザインし、金属錯体型の分子運動素子(ローター・トランスミッター・ローター)や構造変換が可能な動的ナノカプセル錯体の開発に成功した。さらに、Ti(IV)-カテコラト錯体における新しい動的化学を見出した。また、歯車状の両親媒性分子による一義的なナノカプセルの構築を達成し、配位結合にとらわれずあらゆる結合様式を駆使した動的自己集合体の開発に挑戦した。

●金属錯体型運動素子: 分子ローター・トランスミッター・ローター¹, ダブルボールベアリング²

さきがけ研究の開始前に、三つのAg(I)イオンにおける協同的な配位子交換に基づいて、相対的に自由回転が可能な金属錯体型回転素子「分子ボールベアリング」の開発に成功した。本研究では、運動素子の精密配列化とこれらとの運動相関係の構築を目指し、9つのAg(I)イオンと二種類の金属多座配位子の13成分の自己集合により二つの回転部位と運動伝搬部位(トランスミッター)を持つ「分子ローター・トランスミッター・ローター」を構築した。中央に位置するトランスミッター錯体のらせん変換運動を介して1.5 nm離れた上下のローターの回転運動の相関が明らかとなった(図A)。¹また、トランスミッター部を変える事により非相関係となる分子ダブルボールベアリングの構築にも成功した。²

●動的ナノカプセル³⁻⁶

三つの3-ピリジル基を有するディスク状3座配位子とHg(II)イオンとの錯体形成から構造変換可能なナノカプセル錯体を構築した。³また、この配位子は10種類の二価遷移金属イオンとの錯体形成により3 nmの八面体型カプセル錯体を形成することも見出した。⁴さらに、Hg(II)カプセル錯体について、カプセル錯体内から配位する六つのTfO⁻アニオンが選択的に他のスルホン酸アニオンと交換する現象を見出し、カプセル分子の効率的な内部修飾が可能となった。⁴この手法を発展させ、八面体型ナノカプセルの両極を架橋配位子で連結することにより、カプセル分子の中央に官能基を導入する手法の開発にも成功した(図B)。⁵また、八面体型Pd(II)六核錯体をテンプレートとし分子内の隣接する配位子を連結し、24個のピリジル基を持つ有機カプセルの構築にも成功した。⁶

●Ti(IV)-カテコラト錯体における動的化学^{7,8}

ハードな金属イオンにおける動的構造モチーフを開発することによりソフトな金属イオンと組み合わせたより複雑な動的分子系の構築が可能となる。Ti(IV)イオンはカテコール(H₂cat)と錯体形成し、[Ti(cat)₃]²⁻錯体を形成するが、本研究ではcat配位子二分子とβ-ジケントン類であるアセチルアセトナト(acac)1分子がTi(IV)イオンに配位した新規TiHcat₂(acac)錯体を開発した。⁷この錯体は[Ti(cat)₃]²⁻錯体と可逆的な相互変換が可能であり、動的構造変換のモチーフとなる。さらに、ハードな金属イオンとソフトな金属イオンに対する配位部位を導入した新規配位子をデザインし、Ti(IV)イオン、Pd(II)イオンからかご型および環状の異種多核錯体をそれぞれ構築し、これらの三次元錯体間における可逆的な相互変換を達成した。また、Pd(II)-Ti(IV)四核環状分子上における選択的な配位子交換による段階的な高次構造構築にも成功した(図D)。⁸

●歯車状両親媒性分子によるディスクリットなナノカプセルの形成⁹⁻¹¹

両親媒性分子からミセルやベシクル、チューブ構造を始めとする様々な会合体の構築が達成されているものの、一義的な構造体を形成するものはなかった。本研究では一義的な構造体を形成するための構造情報をプログラムした歯車状の両親媒性分子をデザインし、これが含水メタノール中において、自発的に会合し箱型六量体を形成することを見出した(図C)。⁹この分子デザインに基づき、N-ピリジニウム基を導入した両親媒性分子から水溶性六量体ナノカプセルを形成することを見出した。¹⁰また、箱型

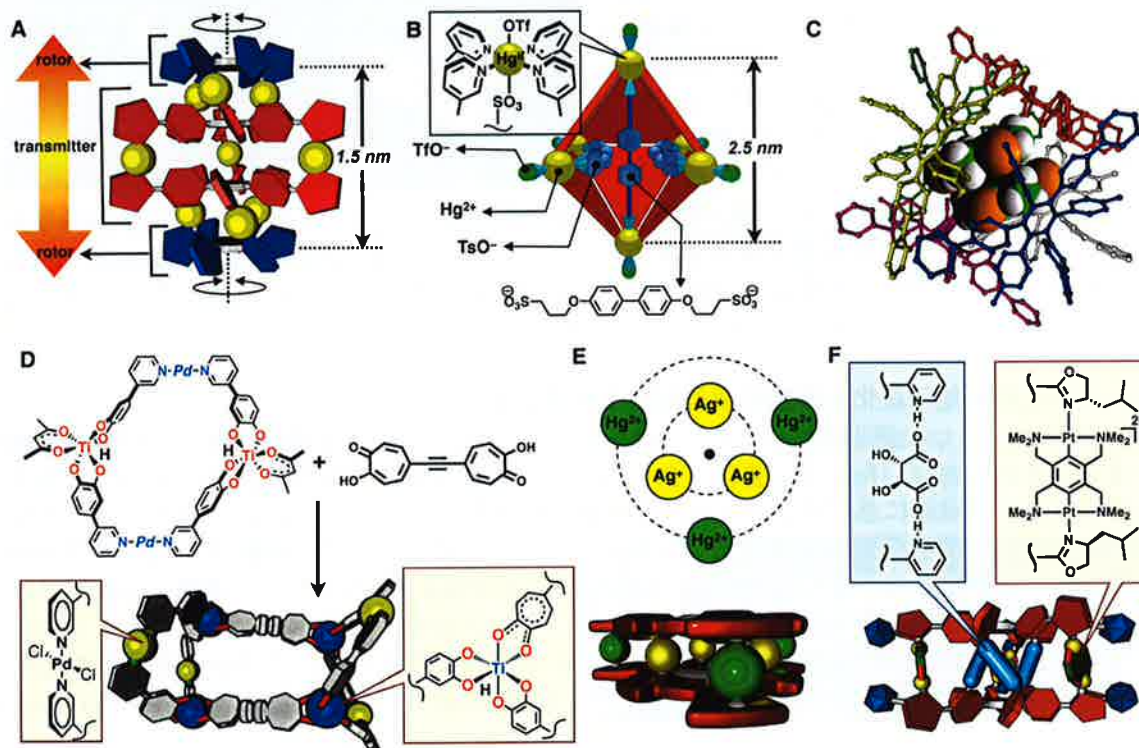
六量体内部にはゲスト分子を包接するための疎水空間が存在し、球状のゲスト分子を用いると、四面体型四量体に定量的に構造変換することが明らかとなった。¹¹

● 静電相互作用にもとづく金属イオンの配列制御^{12,13}

配位部位を階層的に配列化した世代型ディスク状六座配位子を用いることにより、共に直線二配位構造をとる Ag(I)および Hg(II)イオンをそれぞれ階層的に配列化できることを見出した(図 E)。¹²これは、金属イオン間の静電的な反発を最小に抑えるように自発的に配列化した結果である。さらに、この概念を拡張し、完全に化学的に等価な配位部位に対して二種類の異種金属イオンを自発的に交互配列することにも成功した。¹³

● 金属錯体型超分子キラルホストによる精密不斉認識¹⁴

階層的に配位部位を導入した不斉六座配位子と Pt(II)二核ピンサー錯体から形成されるかご型錯体には六つのピリジル基が錯体の作る内部空間に配置され、水素結合を介した分子認識が可能となる。このキラルホストは(D)-酒石酸に対する高い分子認識能を有することが明らかとなった(図 F)。さらに、(D)-酒石酸の認識に伴ってキラルホストのらせん性が片側に強く誘起され、熱力学的支配下における Double Stereodifferentiation を発現することが明らかとなった。



発表論文

1. S. Hiraoka, E. Okuno, T. Tanaka, M. Shiro, and M. Shionoya *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 9089 (2008).
2. S. Hiraoka, Y. Hisanaga, M. Shiro, and M. Shionoya in preparation.
3. K. Harano, S. Hiraoka, and M. Shionoya *J. Am. Chem. Soc.* **129**, 5300 (2007).
4. S. Hiraoka, K. Harano, M. Shiro, Y. Ozawa, N. Yasuda, K. Toriumi, and M. Shionoya *Angew. Chem., Int. Ed.* **45**, 6488 (2006).
5. S. Hiraoka, M. Kiyokawa, and M. Shionoya submitted for publication.
6. S. Hiraoka, Y. Yamauchi, R. Arakane, and M. Shionoya in preparation.
7. S. Hiraoka, Y. Sakata, and M. Shionoya *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 10058 (2008).
8. Y. Sakata, S. Hiraoka, and M. Shionoya in preparation.
9. S. Hiraoka, K. Harano, M. Shiro, and M. Shionoya *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 14368 (2008).
10. S. Hiraoka, T. Nakamura, and M. Shionoya submitted for publication.
11. S. Hiraoka, K. Harano, M. Shiro, and M. Shionoya submitted for publication.
12. S. Hiraoka, T. Tanaka, and M. Shionoya *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 13038 (2006).
13. S. Hiraoka, M. Goda, and M. Shionoya submitted for publication.
14. S. Hiraoka, S. Miyake, M. Shiro, and M. Shionoya in preparation.