

論文内容の要旨

Self-Assembled Dynamic Nanocapsules Constructed from Disk-Shaped Ligands

[ディスク状配位子を用いた自己集合型動的ナノカプセルの創製]

原野 幸治

【序】

外部環境から遮断されたナノサイズの孤立内部空間を有する、ナノカプセルに代表される一連のナノ構造体群は、内部空間の特異性を利用した分子集積場や物質変換場としての応用が期待されている。中でも、配位結合や水素結合、疎水性効果を始めとする非共有結合性の相互作用を介して形成されるナノカプセルにおいては、会合の可逆性を活用することによる、三次元構造変化と連動した空間機能・電子機能の制御、いわゆる「動的機能」の発現に興味を持たれる。

本研究では、金属イオンの可逆的配位構造変化・金属-配位子交換という動的性質を利用した、動的機能を有する自己集合型ナノカプセルの構築を主たる目的とした。その構造単位として、3-ピリジル基を有するディスク状三座配位子 **1** および **2** を新たにデザイン・合成した。これらの配位子と金属イオンとの自己集合化を検討し、ナノメートルサイズのカプセル錯体・かご型錯体の定量的構築と、その動的機能の探索を行った。その結果、各配位子と様々な金属イオンとの錯体形成により、四面体型もしくは八面体型構造を有するナノカプセルの定量的形成が明らかとなった。特に、 Ag^+ 、 Hg^{2+} イオンといった複数の配位形式をとりうる金属イオンを用いたナノカプセルでは、二種類の異なる三次元構造を持つ錯体間での動的変換挙動を見だし、分子認識能や発光能といった錯体機能のスイッチングを実現した。さらに、配位子 **2** の溶液中における自発的な会合によるナノカプセル形成を利用して、精緻な分子形状認識能を有する動的分子認識システムの構築にも併せて成功した。

【有機分子の包接・放出を制御可能なカプセル・かご型 Ag^+ 錯体の相互変換システム】

ディスク状三座配位子 **1** の錯体形成挙動の検討の結果、 Ag^+ イオンとの錯体形成により、四面体型の Ag_4L_4 カプセル錯体、および八面体型の Ag_6L_4 かご型錯体という、二種類の異なる三次元構造を有する錯

体の形成が明らかとなった(図1)。これら二種類の錯体の生成は完全に Ag^+ イオンと配位子 **1** の濃度比に依存し、 $[\text{Ag}^+]:[\mathbf{1}] = 1:1$ では四面体型四配位の Ag^+ からなる $\text{Ag}_4\mathbf{1}_4$ カプセル錯体が、 $[\text{Ag}^+]:[\mathbf{1}] = 3:2$ においては直線二配位の Ag^+ からなる $\text{Ag}_6\mathbf{1}_4$ かご型錯体がそれぞれ定量的に生成する。また、 $[\text{Ag}^+]:[\mathbf{1}]$ 比を変えることで両錯体間の相互変換が可能であることも示された。

カプセル錯体とかご型錯体はその構造の差異に由来して、分子認識能において顕著な差が見られた。カプセル錯体はアダマンタンをはじめとする中性の球状有機分子を内部空間に取り込むことが可能であるのに対し、かご型錯体は包接能を示さなかった。ここで、アダマンタンを包接したカプセル錯体に対して Ag^+ イオンを添加すると、かご型錯体への構造変換と共にアダマンタンの放出がみられた。こゝへ Ag^+ イオンに対するキレート試薬として [2.2.2]-クリプタンドを加えたところ、カプセル錯体が再び生成したのと同時に、アダマンタンのカプセル内への再包接が観測された。このように、二種類の錯体の分子認識能の違いを利用して、ゲスト分子の包接と放出を可逆的に繰り返すことが可能な動的分子認識システムの構築に成功した。

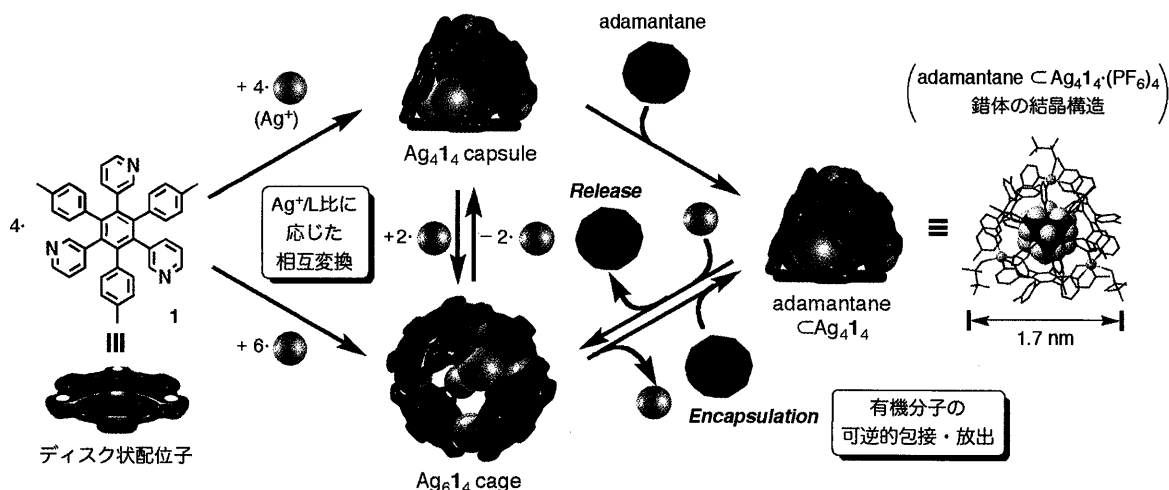


図1. Ag^+ カプセル錯体とかご型錯体の相互変換に基づく動的分子認識システム

【種々の金属イオンから形成可能な $\text{M}_6\mathbf{2}_8$ カプセル錯体とアニオン置換を介した内部空間修飾】

より大きなサイズを有する三座配位子 **2** については、平面四配位もしくは八面体六配位の配位形式を有する 10 種類の 2 価金属イオン ($\text{M} = \text{Mn}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Pd}^{2+}, \text{Pt}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Cd}^{2+}, \text{Hg}^{2+}$) とのアセトニトリル中の錯体形成により、いずれの金属イオンからも $\text{M}_6\mathbf{2}_8$ 錯体が定量的に形成することが明らかとなった(図2)。 $\text{Hg}_6\mathbf{2}_8(\text{TfO})_{12}$ 錯体 ($\text{TfO}^- = \text{CF}_3\text{SO}_3^-$) の単結晶 X 線構造解析の結果、一辺約 2 nm の正八面体の頂点に Hg^{2+} イオンが配置し、全ての面を 8 枚の配位子 **2** が占めた、直径約 3.5 nm の密に閉じた八面体カプセル型の分子構造が明らかとなった。10 種類の金属イオンの中にはスピンを有する金属イオンや配位置換不活性な金属イオンも含まれ、各金属イオンの特性をカプセル錯体の機能へと反映させることが可能である。

中でも、八面体六配位型の金属イオンから形成される $\text{M}_6\mathbf{2}_8$ 錯体では、金属イオンのアキシャル位に置換活性な対アニオン (TfO^- など) が配位していることから、各金属イオン中心を他のアニオンの認識部位として利用できる。そこで、 $\text{M}_6\mathbf{2}_8$ カプセル錯体についてアニオン認識能を検討した結果、 $\text{M}_6\mathbf{2}_8(\text{TfO})_{12}$ カプセル錯体 ($\text{M} = \text{Zn}^{2+}, \text{Cd}^{2+}, \text{Hg}^{2+}$) に対して、 TfO^- アニオンに比べて配位能の高いトシル酸アニオン (TsO^-) を添加すると、カプセルの内部に位置する 6 個のアニオンのみを選択的に置換できることを明らかにした。また、ピリジンスルホン酸アニオンやフェロセンスルホン酸アニオンのような官能基を

有するアニオンを用いた場合でも選択的な置換が可能であり、6つのピリジル基が配置されたカプセル錯体の内面を分子認識場として活用できると期待される。

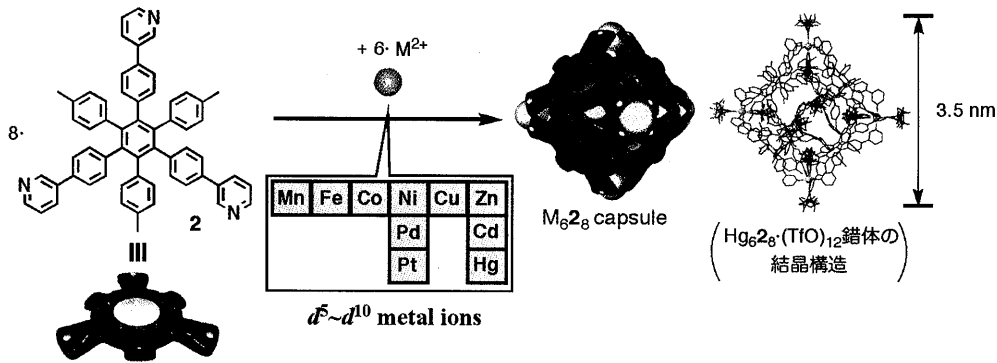


図2. 種々の金属イオンを用いた八面体型 M_62_8 カプセル錯体の形成

【 Hg_62_8 カプセル錯体と Hg_62_4 かご型錯体の相互変換に伴う蛍光スイッチング】

一方、配位子 2 の Hg^{2+} イオンとの錯体形成においては、 $[Hg^{2+}]:[2]$ 比に応じて 2 種類の錯体構造の形成が明らかとなった。滴定実験の結果、 $[Hg^{2+}]:[2] = 3:4$ においては Hg_62_8 カプセル錯体が定量的に生成し、一方で、 $[Hg^{2+}]:[2] = 3:2$ においては Hg_62_4 錯体が定量的に生成することが示された。この Hg_62_4 錯体は、直線二配位の Hg^{2+} イオンが正八面体の頂点に配列し、八面のうち四面を配位子 2 が占めた、カプセル錯体比べて広い隙間を持つかご型構造であると考えられる。また、カプセル錯体とかご型錯体の形成は $[Hg^{2+}]:[2]$ 比に依存しており、 $Ag_41_4 \cdot Ag_61_4$ 錯体と同様、溶液中の $[Hg^{2+}]:[2]$ 比を制御することにより、カプセル・かご型錯体間の定量的かつ可逆的な相互変換が可能である(図3)。

さらに、カプセル錯体とかご型錯体では、配位子 2 の π 系に由来する蛍光発光強度に大きな違いが見られた。これら 2 種類の錯体について蛍光スペクトル測定(CH_3CN , 励起波長: 284 nm, 293 K)を行った結果、 Hg_62_8 カプセル錯体では 360 nm に極大を持つ青紫色の蛍光が観測された一方で、かご型錯体では蛍光は全く観測されなかった。この蛍光挙動の変化を、上述のカプセル・かご型錯体間の相互変換と組み合わせることにより、錯体の構造変換と連動した蛍光の ON/OFF スwitching を実現できた。

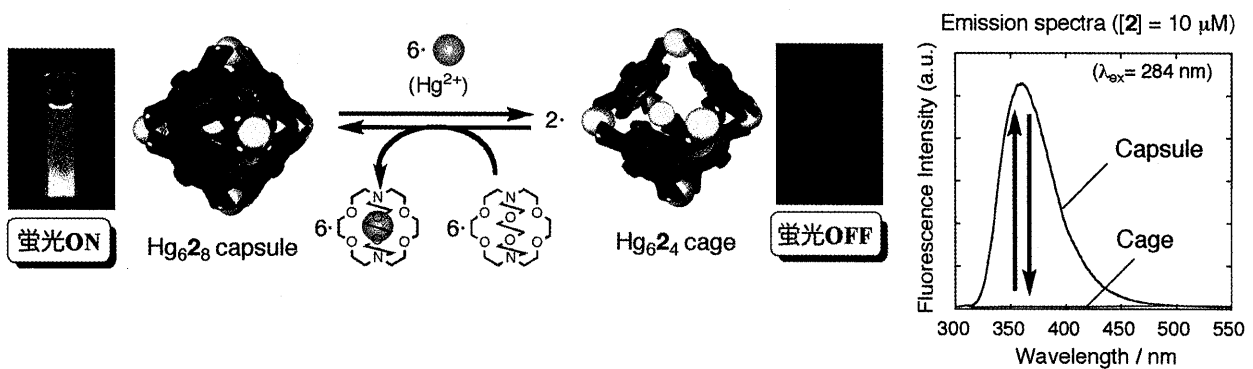


図3. Hg_62_8 カプセル錯体と Hg_62_4 かご型錯体の相互変換と蛍光スイッチング

【 Ag_41_4 および M_62_8 カプセル錯体の溶液内ダイナミクス】

Ag_41_4 および M_62_8 カプセル錯体の溶液内における動的性質についてさらなる知見を得るため、カプセル錯体内部と外部の分子・イオンの交換の速度を動的 NMR 測定により求め、カプセル内外の物質交換のメカニズムを明らかにした。293 K、 CD_3NO_2 中における $[(adamantane)C Ag_41_4](PF_6)_4$ 錯体のアダマンタンの交換速度($k_G = 0.187 \pm 0.003 s^{-1}$)は、配位子交換速度($k_L = 0.229 \pm 0.010 s^{-1}$)に比べて小さく、 Ag_41_4 カプセル内外のアダマンタンの交換過程においては配位子 1 の完全な解離が必要であることが示された。

これに対して、 $\text{Hg}_6\mathbf{2}_8(\text{TfO})_{12}$ 錯体内外のアニオン交換速度($k_{\text{TfO}} = 400 \text{ s}^{-1}$)は、配位子交換速度($k_L = 0.110 \pm 0.004 \text{ s}^{-1}$)よりもはるかに大きい値を示した(CD_3CN , 293 K)。すなわち、 $\text{Hg}_6\mathbf{2}_8$ カプセル錯体の対アニオンは配位子が完全に解離せずとも交換可能であり、アニオンがカプセルの隙間を通り交換していることを示唆する結果である。

$\text{M}_6\mathbf{2}_8$ カプセルの動的性質に関連して、前項にて述べた選択的内部アニオン置換によりカプセル錯体全体の速度論的安定性が大きく向上することも明らかにした。 $\text{Hg}_6\mathbf{2}_8(\text{Tf}_2\text{N})_{12}$ カプセル錯体($\text{Tf}_2\text{N}^- = (\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$)を例にとると、その配位子交換速度は TsO^- アニオンによる置換前($k_L = 51 \pm 6 \text{ s}^{-1}$)に比べて、置換後ではおよそ 1000 分の 1 に減少することが示された($k_L = 0.064 \pm 0.002 \text{ s}^{-1}$)。このように、アニオン添加という化学的な外部刺激により、カプセル錯体の速度論的安定性を制御できることが示された。

【ディスク状両親媒性分子の自己会合によるナノカプセル形成と動的分子認識】

配位子 **2** は極性基である 3-ピリジル基が疎水性のヘキサフェニルベンゼン部位の周縁部に結合した構造であることから、金属配位子のみならず両親媒性分子としての性質も併せ持つ。実際に、極性溶媒中における会合挙動を検討した結果、疎水性効果を駆動力としたカプセル型自己会合体形成を示すことが明らかとなった。

ディスク状分子 **2** を水・メタノール(1:3)混合溶媒に溶解したところ、各種スペクトルデータから溶液内での会合を示唆する結果が得られた。X 線結晶構造解析により、**2** がピリジン環のスタッキングを介して六分子会合した、一辺約 1.8 nm の立方体構造を有するナノカプセルの形成が明らかとなった(図4)。さらに、この $\mathbf{2}_6$ カプセルは疎水的内部空間を有し、ゲスト包接挙動の検討により、2,4,6-トリブロモメチレン($\text{C}_6\text{Me}_3\text{Br}_3$)を始めとする平面状有機分子二分子を協同的に包接することが示唆された。

一方、 $\mathbf{2}_6$ カプセルに対してアダマンタンやフェロセンといった球状の有機分子を添加すると、六量体から四量体への変換を伴って包接されることが明らかとなった。アダマンタン包接体の X 線結晶構造解析の結果、ゲスト分子は四面体型のカプセル構造の内部に密に包接されており、ゲスト形状に応じた、包接に最適な内部空間サイズを有する構造体への自発的変換を示唆している。以上の結果から、ディスク状分子 **2** から形成されるナノカプセルの精緻な動的分子認識能が示された。

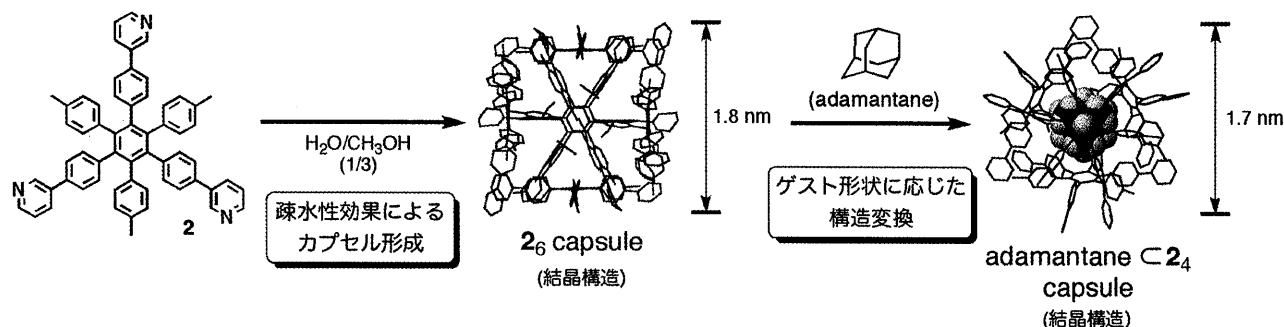


図4. 配位子 **2** を用いた自己会合型カプセル形成とゲスト誘起構造変換

【結論】

以上本研究では、二種類のディスク状三座配位子 **1, 2** および様々な金属イオンを用いた自己集合型カプセル錯体の構築を行った。また、これらのナノカプセルの動的性質を利用し、分子の包接を制御可能な動的分子認識システムや、アニオン置換によるカプセル内面修飾と速度論的安定性の制御、さらに錯体構造変換と連動した蛍光スイッチングといった種々の機能の創出に成功した。さらに、配位子 **2** については、疎水性会合によるナノカプセル形成と動的分子認識能を明らかにすることができた。