

サドル型歪みを有するポルフィリン分子の自己集積を基盤とする 分子包接ナノ構造の構築



研究ノート

小島 隆彦*

Construction of Nanostructures Including Functional Molecules
Based on Self-Assembly of Saddle-Distorted Porphyrin Compounds

Key Words : Porphyrins, Saddle distortion, Self-assembly, Inclusion, Redox, Nanostructures

序 論

ポルフィリンは拡張 共役系複素環分子であり、通常は平面性が高く、分子間の - 相互作用により超分子構造を形成する^[1]。天然の生体系においても、光合成系のクロロフィル集積体である光捕集アンテナ錯体^[2]、ヒドロキシルアミノオキシドリダクターゼに含まれる電子移動を司るヘム 8 量体^[3]など、重要な機能を担ったポルフィリン集積体が存在する。その一方で、これまでに多くのポルフィリン化合物を構成要素とする超分子構造の構築とその分子包接が報告されてきた^[4]。しかしながら、これまでのポルフィリン集積体は平面性ポルフィリン化合物を構成要素としており、平面は「開いた空間」しか構築しない。それに対して、曲面構造を有するサドル型に歪んだポルフィリンを構成要素とした場合、その自己集積により「閉じた内空間」を形成することが出来る。この「閉じた内空間」は、内部に包接された分子を外界からの攻撃に対して保護し、新規な構造、性質、電子状態をその内包された分子に付与しうると期待される。このようなコンセプトに基づいて、我々はサドル型歪みを有するドデカフェニルポルフィリン(H₂DPP)を1つの「曲面構造」と見なし、その曲面構造体の自己集積を利用し

た、新規なポルフィリン集積体の構築、及びそれらの孤立内空間への機能性分子の包接を試みている。さらにはそのような複合集積体における光を駆動力とする機能発現、それを基盤とした新しい機能性材料の開発を目指して研究を展開している。本稿では、その一端をご紹介します。

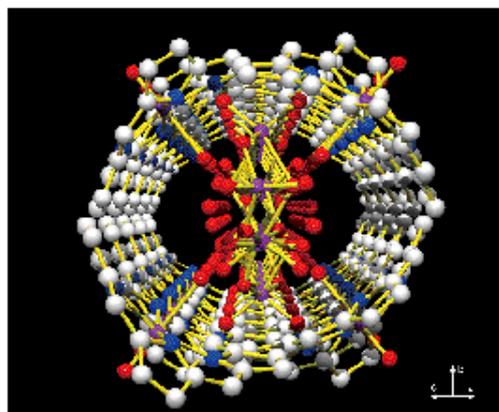


図1 ポルフィリンナノチューブの結晶構造

ポルフィリンナノチューブ^[5]

[Mo(DPP)(O)(OMe)]をトルエン/メタノール蒸着により再結晶する過程で、その分解を伴って[Mo(DPP)(O)(H₂O)]₂(Mo₄O₁₀H₂)・tolueneが生成する。得られた単結晶のX線結晶構造解析により、図1に示すような親水性孤立内空間に、前例のない不安定な4核モリブデン(VI)オキソクラスタを水素結合により包接していることが明らかとなった。これはチューブ状ポルフィリン集積体の最初の結晶構造である^[5a]。

各ポルフィリンナノチューブは直接相互作用がなく、結晶溶媒であるトルエンとの疎水性相互作用により集積している。ポルフィリンナノチューブはDPP配位子のフェニル基同士の - 相互作用に



* Takahiko KOJIMA
1962年5月生
1991年大東大大学院工学系研究科合成化学専攻博士課程修了
現在、大阪大学・SORST(JST)、大学院工学研究科生命先端工学専攻、助教授、工学博士、錯体化学、超分子化学
TEL 06-6879-4734
FAX 06-6879-7370
E-mail : kojima@chem.eng.osaka-u.ac.jp

より構築され、1nm×1.4nmの楕円型の径を示している。

このポルフィリンナノチューブは、メタノールに拡散後TEM観察を行うと、モリブデン-オキソクラスターを内包する直径約20nmの拡張型ナノチューブ及びナノリングの生成が認められ、内包されるモリブデン-オキソクラスターによるサイズ・形状の制御が可能であることが示唆された^[5b]。

ポルフィリンハンバーガー^[6]

ナノチューブ内へのモリブデン4核クラスターの包接を踏まえて、構造情報として設計可能なテンプレート分子を用いた $[Mo(DPP)(O)(H_2O)]^+$ の集積化を考えた。そこで、ケギン型ヘテロポリ酸である $[SiW_{12}O_{40}]^{4-}$ を鑄型として、 $[Mo(DPP)(O)(H_2O)]^+$ とのランデブーを試みた。その結果、図2に示すような2つの $[Mo(DPP)(O)]^+$ ユニットが1つの $[SiW_{12}O_{40}]^{4-}$ と直接配位結合を形成した、独立した分子としての「ポルフィリンハンバーガー」が生成することが明らかとなった。この「ポルフィリンハンバーガー」は、結晶中で分子間

相互作用により2次元シート構造を形成し、親水性チャンネルを形成している。また、その2次元シートがさらに3次的に積層している。分子の組成は、 $[\{ Mo(DPP)(O) \}_2 (H_2SiW_{12}O_{40})]$ であり、ヘテロポリ酸部分に2つのプロトンが存在する特異な構造を有している。そのヘテロポリ酸部分は、一電子還元しか進行せず、段階的2電子還元が進行するもとの $[SiW_{12}O_{40}]^{4-}$ とは異なる特異な電子状態にある。

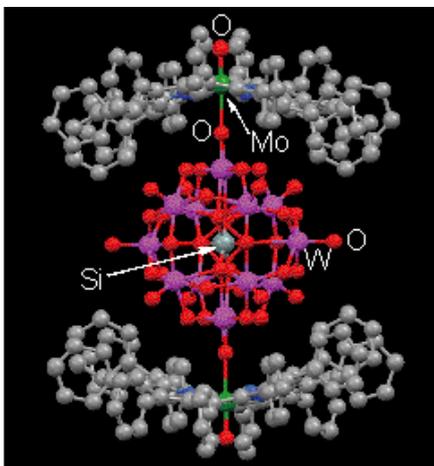


図2 ポルフィリンハンバーガーの結晶構造

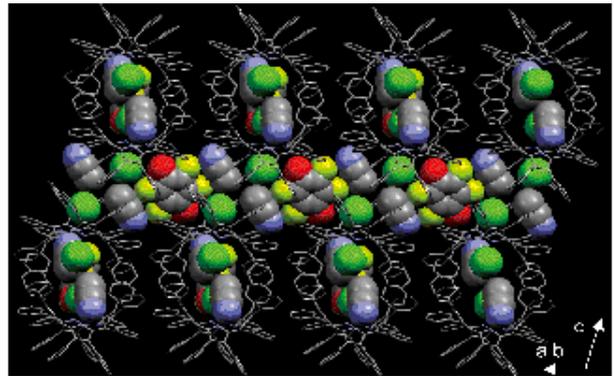


図3 テトラフルオロヒドロキノンを包接したポルフィリンナノチャンネルの結晶構造

ポルフィリンナノチャンネル (PNC)

DPP塩酸塩 ($[H_4DPP]Cl_2$) と機能性分子を共存させて結晶化すると、図3に示すように、71°の角度を有する2方向のチャンネル構造が形成され、ゲスト分子が相互作用により包接される。各チャンネルは約1nmの径を有し、ゲスト分子の形状と電子的性質を認識し、平面型電子供与性ゲスト分子を相互作用、水素結合又はOH/相互作用を介して選択的に取り込む。

電子供与性ゲスト分子を包接したPNCに、可視光照射を行うと、ゲスト分子からポルフィリンジカチオンへの光誘起電子移動反応 (PET) が進行し、ゲスト分子のカチオンラジカルが生成することが、光照射下でのESRスペクトルの測定及びスペクトルシミュレーションにより明らかとなった (図4)。

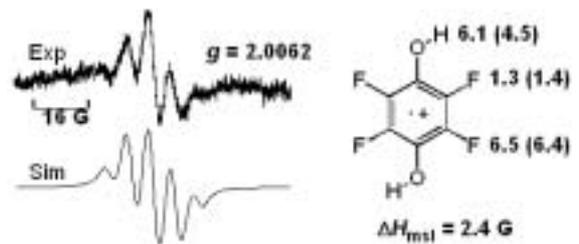


図4 PETにより生成したテトラフルオロヒドロキノンのカチオンラジカルのESRスペクトル

通常このようなカチオンラジカルは極めて強い酸であり、プロトンが付加した状態は不安定であるが、PNCの孤立内空間で安定化されて初めて観測されたものである。このとき、ポルフィリンジカチオンは1電子還元を受けてポルフィリンモノカチオンラジカルとなり、分子間の速い不均化を経て反磁性化合物を与える。このポルフィリンジカチオンを電子

受容体とするPETは、これまでのポルフィリン及びその金属錯体を電子供与体とするポルフィリンの光化学に対して、極めて斬新なコンセプトである。この過程の過渡吸収スペクトル、発光スペクトル及び電気化学測定等から、PNCにおけるPET過程を明らかにした(図5)。

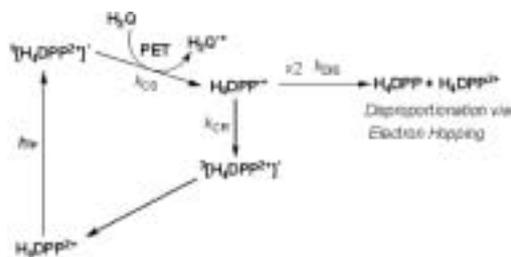


図5 ヒドロキノン類を包接したPNCにおける光誘起電子移動過程

終わりに

非平面型ポルフィリンを構成要素とする超分子化学、及びそれに基づく機能性物質・材料の開発は、まだその端緒を得たにすぎない。今後もあくまで基礎的な「分子科学」にこだわった研究を行い、非平面型ポルフィリン化合物をビルディングブロックとする新しい超分子合成、及び結晶構造解析を主眼とするキャラクタリゼーション、そしてそれらが示す面白い光機能性を中心に、「非平面型ポルフィリンの化学」を展開していきたい。

謝 辞

本研究は携わった学生諸君(原田了輔君(現九州大学未来化学創造センター), 中西達昭君及び横山温和君(九州大学(理) 大阪大学(工))の努力の賜物であり、彼らに感謝する。また、北川宏教授(九州大学)のご助力とご支援に感謝する。なお、

本研究は、特定領域研究「配位空間の化学」、池谷科学技術振興財団、SORST(科学技術振興機構(JST)): 福住俊一教授)の支援の下に行われた。

文 献

- [1](a) C. A. Hunter, J. K. M. Sanders, *J. Am. Chem. Soc.* 1990, 112, 5525.
 (b) I. Goldberg, *Chem. Eur. J.* 2000, 6, 3863.
- [2](a) W. Chang et al., *Nature* 2004, 428, 287.
 (b) R. J. Cogdell et al., *Science* 2003, 302, 1969.
- [3] M. P. Hendrich et al., *J. Am. Chem. Soc.* 2001, 123, 2997.
- [4](a) Y. Kobuke et al., *J. Am. Chem. Soc.* 2003, 125, 2732.
 (b) T. Aida et al., *J. Am. Chem. Soc.* 2003, 125, 13934.
 (c) K. S. Suslick et al., *Nature Mater.* 2002, 1, 118.
- [5](a) R. Harada, Y. Matsuda, H. Okawa, T. Kojima, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2004, 43, 1825.
 (b) T. Kojima, R. Harada, T. Nakanishi, K. Kaneko, S. Fukuzumi, *Chem. Mater.* 2006, 18, in press.
- [6] A. Yokoyama, T. Kojima, K. Ohkubo, S. Fukuzumi, in contribution.
- [7](a) R. Harada, T. Kojima, *Chem. Commun.* 2005, 716.
 (b) T. Kojima, T. Nakanishi, R. Harada, K. Ohkubo, S. Yamauchi, S. Fukuzumi, in contribution.