

複数の金属で分子を捕まえる環状ホストの合成と機能開拓

筑波大学 数理物質系・化学域・超分子化学研究室
代表研究者 中村 貴志

研究要旨

分子ホストにおいて優れた機能を実現するためには、捕まえる小分子の周囲を包み込む認識場を適切に設計することが重要である。本研究では、基質を取り囲むように捕まえる手段として、複数の金属との配位結合を利用することを考えた。金属との配位結合は強い相互作用であり、方向性・可逆性に優れているが、配位結合可能な部位を制御して配置することはその反応性の高さ故にチャレンジングな課題であった。本研究では、多数の金属との配位結合によって分子を捕まえることができる新しい環状ホスト分子の開発と機能開拓を目指し、1) 2,2'-ビピリジル (bpy) 金属錯体を辺に、 salen (salen) 金属錯体を頂点に有する新規な三角形環状分子 bpy-trisalen の合成、および 2) ピリジルメチレンアミノフェノール (pap) 金属錯体を頂点に持つ大環状 6 核亜鉛錯体 Zn₆hexapap の特異な分子認識能の開拓、の研究を行った。

Bpy-trisalen は、salen 部位形成のためにホルミル基およびヒドロキシ基を導入した新規な bpy 誘導体とジアミンとの縮合反応により高収率で合成することができた。これを亜鉛と錯形成することにより、bpy-trisalen の亜鉛 6 核錯体を得ることに成功した。亜鉛 6 核錯体の構造は単結晶 X 線回折によって決定され、設計通り、内孔に位置する 3 つの亜鉛からの複数の配位結合を提供できる内部空間をもつことが示された。

また、大環状 6 核亜鉛錯体 Zn₆hexapap の波状積層 2 量体の内孔において多数の亜鉛原子との結合で捕まえられるジカルボン酸の分子の数を、酸/塩基により制御することに成功した。すなわち Zn₆hexapap が、複数の配位部位の中で特定の位置において分子を結合し、化学刺激によりゲスト分子の数を制御する新しい分子認識のモードを実現する環状ホストであることが示された。