

氏 名 梅 本 和 彦

学位（専攻分野） 博士(理学)

学 位 記 番 号 総研大甲第510号

学位授与の日付 平成13年3月23日

学位授与の要件 数物科学研究科 構造分子科学専攻

学位規則第4条第1項該当

学 位 論 文 題 目 *Assembly of Polyhedra by Molecular Paneling via
Coordination*

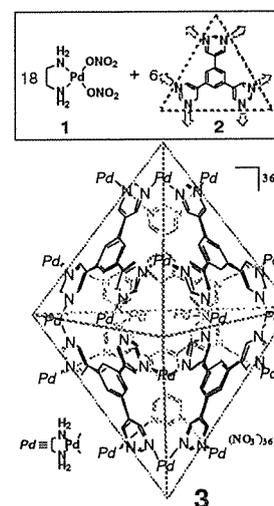
論 文 審 査 委 員	主 査 教授	渡辺 芳人
	教授	田中 晃二
	助教授	鈴木 敏泰
	助教授	永田 央
	教授	藤田 誠 (名古屋大学)
	助教授	齋本 博之 (鳥取大学)

Well-organized, functional nanostructures define an interesting aspect of current chemistry, biology, and physics. For constructing molecular-based nanostructures, self-assembly through weak non-covalent interaction has been recognized as a powerful method. In particular, the metal-directed self-assembly has been showing remarkable potential for the spontaneous generation of well-defined metallo-supramolecular architectures from organic ligands and metal ions.

Of many molecular-based nanostructures, the author paid his attention to nano-sized polyhedral molecules because such molecules possess inner space within the closed shell structure. Thus the author designed and synthesized a family of triangular exo-polydentate ligands, which can be termed as “molecular panels.” Subsequently, he achieved the molecular self-assembly of these panels into metal-linked polyhedral architectures through metal coordination, establishing a new concept of “*molecular paneling*.” In principle, this concept engages a family of polyhedral structures with some novel properties at will. Thus, in this thesis, the author shows an efficient method for the construction of 3D polyhedral architectures by paneling a family of triangular molecules as briefly summarized below.

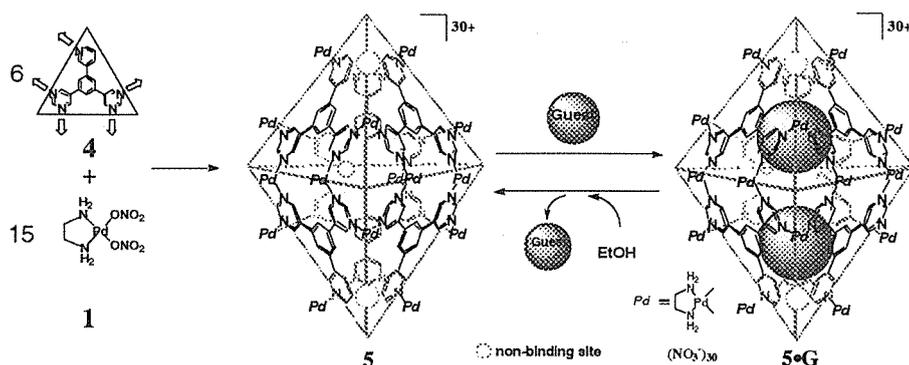
Chapter 2. A Nanometer-sized Hexahedral Coordination Capsule Assembled from 24 Components

Molecular capsules consist of closed, hollow frameworks in which encapsulated molecules are isolated from any external species. Following the general introduction, Chapter 2 describes the self-assembly of a stable, nanometer-scale capsule from small components; eighteen metal ions and six triangular. Thus, the complexation of exo-hexadentate ligand, triangular unit **2** with Pd(II) complex **1** gives edge-sharing hexahedron **3** with the dimension of $3.0 \times 2.5 \times 2.5$ nm. The internal space has a volume of 900 \AA^3 and is fully closed.



Chapter 3. $M_{15}L_6$ Coordination Capsule; Reversible Guest Inclusion

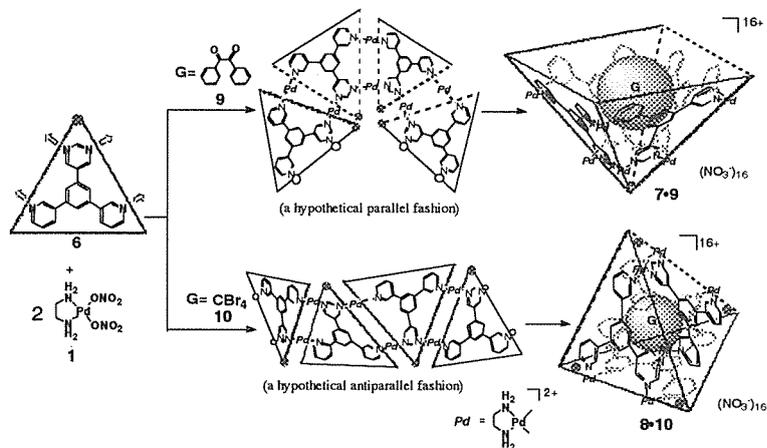
In chapter 3, pentadentate triangular ligand **4** is also found to assemble into $(1)_{15}(4)_6$ hexahedron coordination capsule **5** upon complexation with Pd(II) building block **1**. Whereas coordination capsule **3** is too rigid to encapsulate organic guests, capsule **5** can reversibly accommodate guest molecules such as CBr_4 because it possesses non-linked gates for guest inclusion. Moreover, the capsule can be applicable to the encapsulation/exchange of guest molecules with adding excess EtOH.



Chapter 4. Guest-Induced Assembly of Coordination Capsule and Bowl from Identical Small Components

A planar and triangular ligand **6** which possesses four donor sites on the two edges of the triangle, is linked by Pd(II) complex **1**, in two ways: parallel and antiparallel fashions. The parallel link is induced by some large guest molecules such as **9** to give an open cone (tetragonal pyramidal) structure **7·9**.

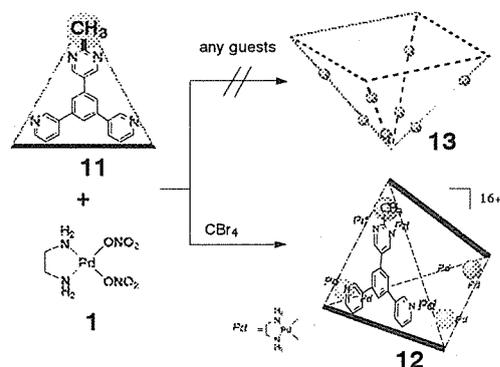
On the other hand, anti-parallel link is selected by some small tetrahedral guests such as **10** giving closed tetrahedron structure **8·10**. Both structures have the same M_8L_4 composition. Such dynamic molecular paneling is discussed in Chapter 4.



Chapter 5. Side Chain-Directed Molecular Paneling

In Chapter 5, the author examines the control of the two options by the structure of the panel itself. Namely, the molecular panel **11** containing a directing group (a methyl substituent) on the pyrimidine is allowed to orient only in the anti-parallel fashion because of steric repulsion between the methyl groups attached on the pyrimidine ring. Accordingly, only cage complex **12** is selectively formed upon the addition of suitable guest molecules, but a square pyramidal open cone structure like **13** is never assembled in the presence of any guests.

In particular, this concept provides very efficient ways for constructing large and hollow polyhedral architectures within which any species are isolated from external events and are expected to show new properties and functions.



論文の審査結果の要旨

三次元的に閉じた構造を持つ化合物は骨格の内部に外界から孤立した特異な空間を有しており、このような空間に他の小分子を閉じ込めることができる。内部に閉じ込められた分子には興味深い性質や特異な反応性の発現が期待できる。本研究では、「分子パネリング」という概念に基づき、中空多面体構造の高効率合成を達成した。すなわち、平面的な有機分子(分子パネル)を配位結合で連結させて三次元的に閉じた構造を自発的、かつ高効率で自在に組織化させることに成功した。

はじめに、配位結合を駆動力とする自己組織化により、六面体カプセル分子を正三角形パネル状分子 6 枚と Pd(II)錯体 18 個(計 24 成分)から瞬時にかつほぼ 100%の合成収率で自発的に組み上げることに成功した。六面体カプセルの内部空間は 900 \AA にも達し外部と全く異なるポテンシャルを持った孤立空間を分子内部に形成した。このカプセル構造は完全に密閉されており、一度組み上がると内部にゲスト分子を取り込むことはできない。そこで、ゲスト分子の包接・放出を制御できる分子カプセルの設計と構築を行った。そこで、パネルの接続部位に欠損を有する配位子を設計し、同様に六面体カプセルを自己組織化させた。その結果、この分子カプセルは四臭化炭素などを骨格内部の疎水空間に包接することを明らかにした。

この分子パネリング手法をさらに発展させ、生体系に見られる誘起適合(induced-fit)分子認識を配位結合を用いた系で達成した。配位部位を 4 カ所配置した正三角形パネル分子は Pd(II)錯体の添加により、他のパネルと正三角形の 2 辺で張り合わせることが出来る。この時、大きなゲスト分子を添加すると空孔の大きな開放型四角錐構造に収束した。それに対し、小さなゲスト分子を添加した場合、最もゲスト分子と適合する正四面体カプセル構造に収束した。すなわち、ゲスト分子の形状によって、1種類のパネルから接続様式の異なる多面体構造ををゲストの構造により制御することに成功した。一方、パネルの接続様式は、パネル上に配向性基を導入することでも完全に制御できることを明らかにした。

以上、本研究は分子パネリングの新概念に基づき、三次元的に閉じた多面体構造体の高効率自己組織化を達成した。この研究成果は分子を自在に張り合わせることが可能な高度な「分子操作技術」を示すものであり、新しい物質構築手法として物質化学分野に大きく貢献するものである。

以上の研究成果は 2 報の論文としてまとめられており、提出論文は学位を与えるに相応しいものとなっていると判断した。

面接による試験は、出願者に学位に論文の内容を約 1 時間で発表してもらい、その後、論文内容全体について 1 時間半にわたって質疑応答を行った。本学位論文では遷移金属を介した自己集合による中空多面体構造の構築が主題となっており、その自己集合過程、熱力学挙動、さらには機能発現の可能性について活発な論議が展開された。いずれの質疑に対しても的確な応答があり、研究の展開や考察力、さらには討論に関して十分な能力を持ち合わせていると判定された。

本論文は英語で書かれており、既に発表されている論文(英文)を中心に英語力を審査し、語学力には何ら問題はないと判定された。

公開発表会における発表も良く整理されており、専門分野はもちろんのこと、異なる分野からの質問にも的確な応答があった。よって、選考委員会で審議の結果合格と認定した。