

氏 名 藤 田 典 史

学位（専攻分野） 博士(理学)

学 位 記 番 号 総研大甲第512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 Metal-Mediated Construction of Highly Ordered
Molecular Arrays: from Synthetic Challenge to
Functional Assemblies

論 文 審 査 委 員 主 査 教授 渡辺 芳人
教授 田中 晃二
教授 平田 文男
助教授 井上 克也
教授 藤田 誠 (名古屋大学)
教授 八島 栄次 (名古屋大学)

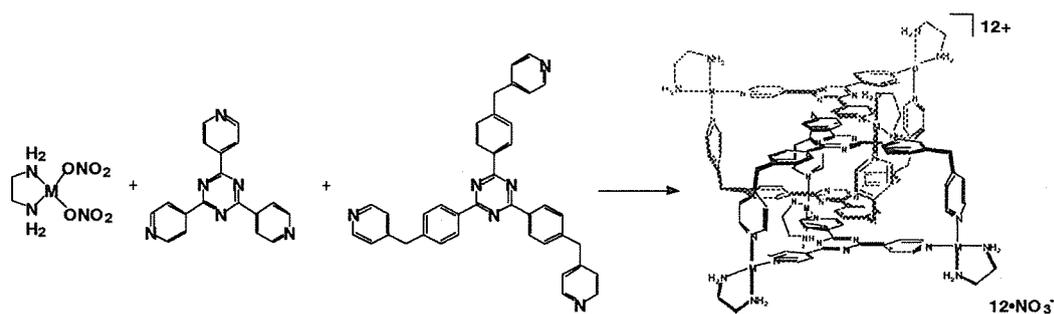
This thesis deals with chemical construction of functional nano-structures through spontaneous assembly of small molecular components. The author focuses his special attention on metal-directed self-assembly which has been recognized during the last decade as a promising way to the precise construction of well-defined nanometer-scale architectures. Of many target structures, the author is particularly interested in both challenging and functional architectures which have been never synthesized by conventional synthesis. In view of synthetic challenge, the author has studied the construction of topologically complex, interlocked molecules (catenanes) by self-assembly. The efficient synthetic methodologies obtaining [2]catenane by interlocking two macrocycles have been recently established. However, construction of their three-dimensional analog which is also a [2]catenane but composed of two macrobicyclic three-dimensional cages instead of two macrocycles has never been achieved. The author furnishes a surprisingly efficient method for the synthesis of such 3D-interlocked compound using the self-assembly strategy.

After the synthesis of the 3D-catenane, the author's interest shifted towards systems which are challenging as well as functional. Thus, a novel system was designed where porphyrin array is incorporated into a catenane structure. He synthesized a porphyrin catenane that constitutes multi-component, photo-induced electron transfer system where components are assembled and arrayed through catenation. Finally, he prepared a porphyrin-based hollow framework by self-assembly. The entity has a prism-like framework composed of three porphyrin units and six metal centers. Various organic molecules can be included in the large hydrophobic cavity where new photo- and electrochemistry, through host-guest interaction, are highly expected.

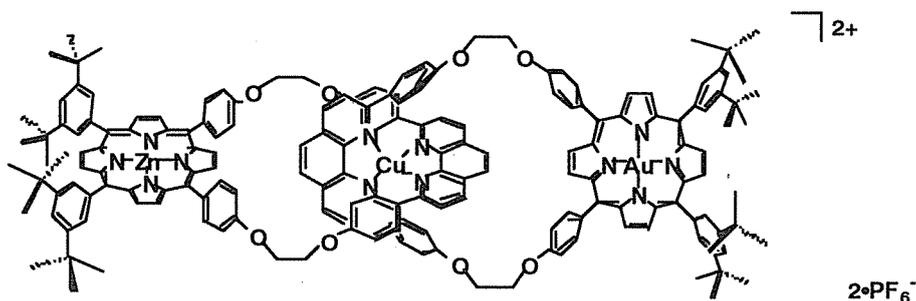
The thesis is composed of six chapters. **Chapter 1** is an introduction and general summary whose synopsis has been mentioned above. Brief summaries of all other chapters are described as follows.

Chapter 2 describes preparation of a three dimensionally interlocked compound by metal-mediated self-assembly. The framework of each cage is assembled from five components: two tridentate ligands held together with three metal ions. Because each cage framework can bind an aromatic ring, two cage units will bind one another during their assembly process through the formation of a quadruple aromatic stack, giving rise to the ten-component interlocked supermolecule. Both solution and solid state structures are characterized conclusively by NMR, ESI-MS and X-ray analysis.

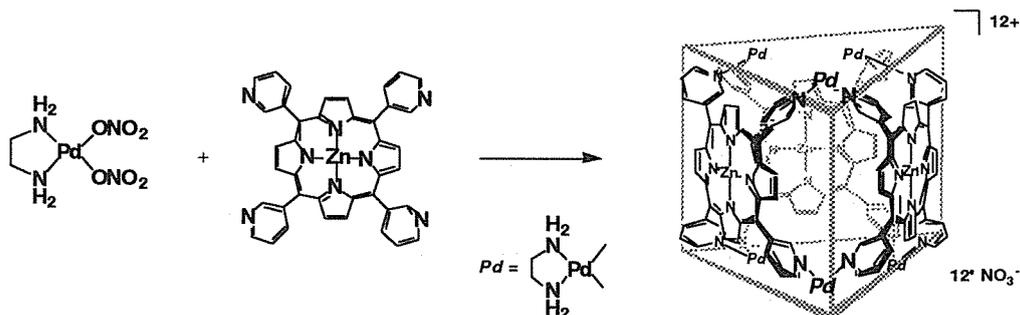
When the cage component does not possess C_{3v} symmetry, the resulting 3-D interlocked structure is obtained as a diastereomeric mixture which are shown to exchange rapidly on the NMR NOESY timescale. The 3-D interlocked compound involves two different ligands, each of which gives its own assembly upon complexation with metal ions. Interestingly, two different assemblies performed by treating the two ligands with metal ions independently are found to re-assemble into the combined 3D-interlocked structure. Such a dynamic behavior of the multi-component assemblies is discussed in **Chapter 3**.



Porphyrin assemblies take essential role in biological systems for oxygen transport, electron transfer, and energy migration and conversion. In this regard, designing molecular assemblies using porphyrin units is a promising approach for constructing artificial functional systems. Described in **Chapter 4** is the construction of [2]catenane composed of Zn(II) and Au(III) porphyrin-incorporated macrocycles which is capable of intramolecular photo induced electron transfer between donor and acceptor components.



As an extension of artificial porphyrin assemblies, making a porphyrin-based hollow framework is also expected to open a new porphyrin chemistry through host-guest interaction. **Chapter 5** describes a construction of prism-like hollow structure composed of three porphyrin units and six cationic Pd(II) complex. All these components surround a large hydrophobic cavity where various organic compounds can be included in aqueous solution. Pyrene inclusion induces $D_{3h} \rightarrow C_2$ structural change in the assembly making it chiral. Upon the inclusion of optically active pyrene, chiral induction of the host structure is observed by CD spectrum. Even after guest exchange into achiral pyrene, C_2 chirality of the host retains with the lifetime of several hours. This memory storage ability of the porphyrin prism is discussed in **Chapter 6**.



論文の審査結果の要旨

分子間に働く弱い結合力(相互作用)を駆動力として明瞭な構造を持った集合体を自発的かつ定量的に構築することができる。中でも配位結合は明確な方向性と適度な強さを持つため配位子と金属に適切な設計を加えることによりナノメートルオーダーにも達する分子構造を自発的かつ精密に集合させる事が可能である。本論文では配位結合を用いた分子集合の新しいフロンティアを開拓すべく、「複雑な分子構造の構築」と「機能性分子集合体の構築」という二つの観点から研究が進められた。まず、通常の化学合成では合成が困難なカテナン(輪と輪が結合を介さず連なった特異的な分子)の構造に着目し、複雑な分子構造の構築限界への挑戦という観点から三次元インターロック構造の構築を試み、かご構造を持った同一の2分子が、互いの骨格の隙間を通り抜けてつながった三次元分子をほぼ 100%の収率で合成することに成功した。この構造は小さな分子や金属イオン 10 成分から自発的な分子集合により一挙に生成する。このようにして得られた三次元内部連結化合物は、生成時に芳香環が4枚重なりあった構造をとっており、この芳香環の重なりあいと標記化合物の自己集合の駆動力であると考えられる。ひも状の分子を「結ぶ、縫う、編む」という「分子操作技術」は、次世代の分子素子や分子材料の開発に必要な基盤技術の一つである。

一方、このようなカテナン分子の機能化という観点から、申請者は光エネルギーのアンテナ効果、特異的な酸化反応など多彩な機能性を持つポルフィリンに着目し、ドナー性およびアクセプター性ポルフィリンをそれぞれの環に有するカテナンの合成を行なった。このようにして得られるカテナンは、中心の金属イオンの導入および除去の際に大きなコンフォメーションの変化が生じることから、クロモフォア間距離に依存した誘起電子移動能の発現が期待される。

さらに、対称性の高いポルフィリン配位子をパネル状のビルディングブロックと見立て、遷移金属との錯形成によりポルフィリンに囲まれた特異的な空間を有するポルフィリンプリズムの構築にも成功した。このプリズム構造は疎水的な内部のキャビティーに水中で様々な有機分子を包接する。従って、ホスト-ゲスト間の相互作用を介したポルフィリンに由来する新規な機能性を発現する事が期待される。ピレンを包接する際、ホスト骨格に元々の D3h 対称性から分子性不斉を有する C2 へ対称性の変化が誘起されたことを見だし、この現象を不斉メモリー効果という機能に結び付けた。

以上、本研究では、(1) 前例のない複雑な構造を有する三次元インターロック構造の構築、(2) ポルフィリンを導入したカテナンの合成、さらには(3)ポルフィリンプリズム構造の構築に成功した。この研究成果は分子を三次元的に編み込むことや分子のパネルを張り合わせることを可能にする高度な「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(1報は現在印刷中)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複雑な構造や機能的な構造への挑戦が主題となっており、三次元カテナン錯体やポルフィリンプリズムに等に関し、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。いずれの質議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。