

学 位 論 文 題 名

EFFECTS OF MOLECULAR CHIRALITY
ON SELF-ORGANIZATION OF
AMPHIPHILIC RU (II) COMPLEXES

(両親媒性ルテニウム (II) 錯体の自己組織化におけるキラリティー効果)

学位論文内容の要旨

近年、金属錯体による分子識別のメカニズムは、錯体科学の分野で広く扱われている研究のうちの一つである。これらの研究の大部分は溶液や固体（結晶）の様な均一系に関したものである。例として Kaizu らによる Ru(II)錯体の光増感性によるキラルな Co(III)錯体の立体選択的分子認識や Iguro らによる Ru(II)錯体の結晶における励起移動などがおこなわれているが、液体、固体においては配列を自由に制御することは出来ない。

我々は液体や固体系とは違う系として、二次元的な分子配列をする単分子膜及び積層膜での研究を行ってきた。このような二次元錯体での研究は今までほとんど行われてこなかった。この二次元系での研究においては、水表面上に両親媒性の分子を広げることによって配向された単分子膜を作る簡単な方法であり、多層膜はラングミュアープロジェクトフィルム (LB) と呼ばれる方法で、固体基板上に積層することによって分子レベルで配向や層間を人工的に制御した二次元系を作製することが出来る。これらの膜中での分子認識は、分子の配向、表面積、層での構造、相挙動などの多くの要因に影響されている。しかも、膜圧を変えることなどによってこれらの大部分は人工的に制御することが出来る。

本研究では、中心元素が Ru(II)と Os(II)金属イオンである新しいタイプの両親媒性金属錯体を合成し、それを用いて膜中における分子識別でのキラリティー効果をみるということを目的とした。ここで特にキラリティー効果に注目したのは、隣接する分子のパッキング構造に敏感であること、またこれまでのところ金属錯体の単分子膜や LB 膜の研究された例がほとんどないことが理由である。さらに金属錯体を用いることにより金属錯体の特徴として金属を変えれば、幾何学的形状が同じで分光学的、電気化学的などの性質が違ふ分子が扱え、分子不斉を持ち、なおかつ対称性が高く、電荷を選べるなどがある。本研究におけるもっとも困難な問題であった両親媒性錯体の光学分割はいろいろな方法によって解決することが出来た。

今回の研究で、我々は金属錯体の二次元の膜に対するキラリティー影響を研究するために LB 方法を用いた。これより我々は以下の三つの研

究を行った。

第一には両親媒性金属錯体の LB 膜でのエネルギー移動におけるキラリティー効果を調べた。それは非常に疎水性で一般的な長いアルキル鎖を持たない $[\text{Ru}(\text{dpp})_3]^{2+}$ ($\text{dpp} = 4,7\text{-diphenyl-1,10-phenanthroline}$) と $[\text{Os}(\text{dpp})_3]^{2+}$ 錯体を LB 膜とした。六個のフェニル基を持ち高い凝集性がある。この両錯体は分光学的な性質（吸収ピーク位置）が異なる他は、ほぼ同じ性質を示す。これらから、分子の膜充填に対する効果を見ると単一のエナンチオマーからなる膜の方がラセミ膜よりコンパクトな膜となった。また、エネルギー移動における移動速度(k_2)もキャスト膜、LB 膜ともにキラリティー効果がみられた。つまり、立体選択性が膜の層状構造に依存していることを示すことが出来た。

第二に錯体自身が蛍光性であるキラルで二つの長いアルキル鎖を持った両親媒性 Ru(II)錯体, $[\text{Ru}(\text{phen})_2\text{L}]^{2+}$ ($\text{phen} = 1,10\text{-phenanthroline}$; $\text{L} = 4,4'\text{-dicarboxylic acid-2,2'-bipyridyl didodecyl ester}$)を用いて、その金属錯体を浮かべた単分子膜の分子凝集におけるキラリティー効果を調べた。これは空気-水界面での金属錯体の溶媒和構造を理解するためにも重要である。結果として単分子膜は二次元の結晶及びドメインの成長に伴って蛍光が強く発せられた。ラセミ混合物の場合は圧縮につれてくさび形状の結晶が成長しているのに対してエナンチオマーの場合は明瞭な構造を見ることが出来なかった。これは、密な充填構造をとるにはエナンチオマーは凝集力が不足していて、水分子が常に錯体間に存在しているためである。これによりキラリティーは凝集および水和構造に大きな影響を与えていることが明らかとなった。

第三にキラルで液晶の可能性のある金属錯体液晶(metallomesogen), $[\text{Ru}(\text{acac})_2\text{L}]$ ($\text{acac} = \text{acetylacetonato}$ and $\text{L} = 5,5'\text{-di-(4-octyl-benzoic)-2,2'-bipyridine}$)を用いた。配位子は液晶性を持っている。我々はこの錯体で金属錯体のスメクチック相での層状構造を維持するメカニズムを知るために単分子膜挙動に対するキラリティー効果を調べた。結果として、ラセミ混合物は、液晶相を作る事は出来なかった。マイカに引き上げられた膜を走査型原子間力顕微鏡(AFM)で表面を観察したところラセミ混合物は、単層で多くのスパイク状の領域を示した。エナンチオマーではこれは見ることは出来ず非常に平らな面であった。ここで見られる液晶性分子の単層状態でのパッキング効果は、金属錯体による今後の新しい液晶相の発現のために利用される可能性がある。

以上のこの三つの例によって、金属錯体のキラリティー効果がエネルギー移動、界面領域での溶媒和での構造と二次元の分子的凝集に対する影響を持つことが分かった。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 山 岸 皓 彦

副 査 教 授 中 田 允 夫

副 査 助 教 授 門 出 健 次

副 査 助 教 授 宮 島 直 美

学 位 論 文 題 名

EFFECTS OF MOLECULAR CHIRALITY ON SELF-ORGANIZATION OF AMPHIPHILIC RU (II) COMPLEXES

(両親媒性ルテニウム (II) 錯体の自己組織化におけるキラリティー効果)

本研究は、両親媒性ルテニウム金属錯体の集合状態に対する分子不斉の影響を調べたものである。集合状態としては、配列の制御を人工的に行う場合と自発的に発現される場合の両方について調べた。前者は、いわゆるラングミュア・ブロッジェット法 (LB 法) によって単分子膜あるいは積層膜を形成させたもとでの研究であり、後者は液晶相を形成させた状態での研究である。

近年、金属錯体を用いた自己集積体の研究が注目されている。金属錯体は有機分子では見られないような電子的性質や磁氣的性質を有している。このような金属錯体を用いて制御された配列や配向を有する集合体をつくれば、有機分子では実現できない金属錯体の応用が期待される。ところで、金属錯体の光学異性も有機分子には見られないものがある。それは金属イオンの周りの配位構造に基づく光学異性である。今までに、金属錯体の集合体に対してこのような光学異性を液晶に持ち込んだ研究例はほとんど見当たらない。わずかにキラルなアセチルアセトナト錯体によるデスコチック液晶の例が知られているだけである。

本研究はこのような背景のもとで行われた。研究は主に 3 つの部分に分かれる。第 2 章では、キラルな Ru(II) と Os(II) の両親媒性金属錯体を合成して、それらを LB 膜として膜中で Ru(II) 錯体から Os(II) 錯体へのエネルギー移動を起こさせた。このエネルギー移動の効率に及ぼすキラリティー効果の研究した。今まで金属錯体の LB 膜の研究は数少なく、しかもエネルギー移動のような動的過程における立体選択性を調べた研究は皆無であった。このような未踏の分野に対して、本研究では、同じ種類の錯体間においても積層構造の違いによって全く反対の立体選

択性が現れるという極めて興味ある結果を示すことが出来た。第 3 章では、キラルな Ru(II)両親媒性金属錯体を合成して、水・空気界面上における単分子膜を形成させ、この錯体の蛍光発光におけるキラリティーの効果を調べた。その結果、エナンチオマーの場合には強い蛍光を発するのに対して、同じ錯体であっても、ラセミ混合物では全く蛍光を発しないことがわかった。一連の類似化合物を用いた実験によって、この事実は、界面における金属錯体の水和構造に関連していることをつきとめることができた。界面において初めてキラルな影響を示す系を発見した意義は大きいと評価される。第 4 章では、金属錯体の配位に基づく光学異性を利用してキラルスメクチック相の実現あるいはネマチック相からコレステリック相の誘起をめざした研究である。この目的のために液晶性の配位子を有する新規錯体を合成し、光学分割に成功した。この錯体自身は液晶性を示さなかったが、強いコレステリック液晶誘導能を示した。このような液晶相は、キラルな性質に基づく強誘電性と金属錯体の示す電子的性質あるいは磁氣的性質とを組みあせて全く新しい外部応答性の液晶になることが期待された。

これらの研究は、アメリカ化学会等の雑誌に 6 報の論文としてまとめられている。本論文はキラル金属錯体の化学において、基礎と応用の両面にまたがるいくつかの新しい知見を得ており、錯体化学分野に対して貢献するところが大きい。よって著者は、北海道大学（理学）の学位を授与される資格あるものと認める。