

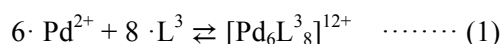
自己集合性カプセル錯体の形成のダイナミクス

Dynamics of formation of a self-assembled molecular capsule complex

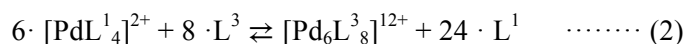
東京大学 平岡秀一

自己集合は1種類もしくは複数種の構成要素が自発的に集合化し、秩序だった構造体を形成する現象である。小さな構成要素となる分子から大きな構造体を形成できることから、極めて効率的な物質合成法であり、生命系ではタンパク質のサブユニットの集合化やウイルスの形成をはじめ、また人工系においてもミセルやベシクルの形成など、ナノ構造体の形成に欠かせない手法である。自己集合体の形成では熱力学的に安定な種が生成することが多く、そのような系では幾通りかの構造体の中から、最安定種の生成が優先する。このため、「何が生成するのか」という問題については、化学平衡の到達点における熱力学的な安定性をもとに議論できるが、一方、これらの自己集合体がどのように形成していくのかという言わば「形成のメカニズム」については極少数のシミュレーション研究があるだけで、少なくとも実験的なアプローチはこれまで全くなかった。本研究では、金属イオンと複数の配位部位を導入した配位子からなる金属錯体型自己集合系に着目し、その自己集合ダイナミクスを実験的に調べる手法を開発し、これを以前に我々が見出した金属イオン(Pd^{2+})と3つの配位部位をもつ配位子(L^3)から形成される八面体型 $[\text{Pd}_6\text{L}^3_8]^{12+}$ カプセル分子の自己集合に適用し、自己集合のメカニズムを調べた。

$[\text{Pd}_6\text{L}^3_8]^{12+}$ カプセル分子の形成の平衡は式(1)で表される。



この平衡は殆ど右に偏り、定量的に $[\text{Pd}_6\text{L}^3_8]^{12+}$ カプセルが生成する。 $[\text{Pd}_6\text{L}^3_8]^{12+}$ 錯体の構造は八面体の8つの頂点と6つの面にそれぞれ Pd^{2+} と L^3 が位置し、各 Pd^{2+} に4つの L^3 が配位結合している。反応の様子を核磁気共鳴(NMR)分光により追跡すると、中間に生成する種に由来するシグナルは全く観測されず、 L^3 の消費と $[\text{Pd}_6\text{L}^3_8]^{12+}$ 錯体の生成の時間変化を知ることしかできない。このような現象は本系に限らず多くの自己集合系で見られ、これが自己集合のダイナミクスを実験的に調べる上で大きな傷害となっている。本研究では、この分光学的に追跡不可能な中間に生成する種の情報を得るために、式(2)で表されるカプセル形成を追跡した。



式(2)では予め4つの配位子(L^1)が配位した $[\text{PdL}^1_4]^{2+}$ を用い、 Pd^{2+} から遊離した L^1 を定量することで、途中で生成する中間種の中の L^3 と Pd^{2+} の組成比(k)と L^3 に結合している Pd^{2+} の平均数(n)を見積もることができる。また、八面体型構造から金属イオンと L^3 を取り除くことで作られる中間種として考えられる全ての構造を洗い出し、各構造の(n, k)を求め分布図を作成し、実験で得られた(n, k)をこれと比較することで、時間発展における中間種の動向を調べた。ここで、実験的に求めた(n, k)はある時間に存在する様々な中間種の平均であり、(n, k)に相当する種のみが生成していることを意味しないことに注意が必要だが、本八面体型錯体では、カプセル形成の最終段階が律速であることを示す結果が得られた。これは、カプセル形成の最終段階における分子内の L^3 のうちの残る一つの配位子と L^1 との交換が比較的剛直な八面体型構造により抑制されているためであると考えられる。また、 $[\text{PdL}^1_4]^{2+}$ と L^3 の混合比や混合方法を変える等、自己集合の初期条件を変えると(n, k)が変化し、自己集合の経路が初期条件に依存することも明らかとなった。このように、今回開発した方法は自己集合ダイナミクスを実験的に調べる良い手法となると期待される。