錯体の分子集合と構造制御

錯体の自発的構造形成と機能

土田 英俊／小松 晃之

Eishun Tsuchida／Teruyuki Komatsu

早稲田大学理工学部

1. はじめに

錯体でも集合して組織を形成する。ある種の粘土鉱物にも集合が見られるし、 $[\text{Pt}(\text{CN})_4]^{2-}$ が d_{z^2} 軌道を介して積層した一次元鎖 (図 1 a)¹⁾ は、導電モデルとしてよく見かける例である。随分古くから知られている Prussian Blue (PB) も、CN (架橋配位子) を介して Fe^{2+} と Fe^{3+} イオンが規則的な三次元格子を形成 (図 1 b) した集合系であり、混合原子価状態をとっている²⁾。環状平面配位子錯体の多量化は良く知られており、金属ポルフィリンの軸配位子架橋で形成する積層体³⁾、ヘマチンの二量体 (μ -oxo 型)、Si, Ge, Sn などのテトラフェニルポルフィリン (TPP) やフタロシアニン (PC) 錯体の μ -oxo 型高分子錯体はその代表例である⁴⁾。さらに興味ある例として、PC 環の一電子酸化が起こる電位印加により、カリウムジシアノ PC 塩溶液から陽極側に金属 PC 結晶が生長する電界結晶化法も、配向錯体の合成方法として注目を集めている⁵⁾。

このように錯体分子集合はかなり普遍的な現象で、これら多量化現象を厳密に観測すると、複核から多核へ一連の理解ができる。

2. 複核錯体と多核錯体

複核錯体は、架橋配位子による結合、あるいは中心金属同士の結合で生成する⁶⁾。錯体構造を決める因子は主に配位子の電子構造で、配位子の供与性が大きいほど架橋構造をとりやすく、受容性が高いほど M-M 結合が安定化されるのである。Ru が pyridine により橋かけされた Creutz-Taube 錯体⁷⁾ はよく知られた混合原子価の架橋複核錯体で、架橋配位子を経由した電子移動が起こる。同じく分子内にスルホキシド基とスルフィド基を持つ架橋配位子で橋かけされた Ru 複核錯体が合成されている。この混合原子価錯体では、スルホキシドのイオウと酸素配位の異性化による分子ヒステリシス⁸⁾ が観測できる。

錯体の多量化が進行すると多核錯体 (高分子錯体) が形成される。M-M 結合を介した高分子錯体は図 1 a が好例で、 $\text{Ba} [\text{Pt}(\text{CN})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ では Pt が直線に並ぶが、カチオン種によって構造が微妙に変化し、 $\text{Cs}_2 [\text{Pt}(\text{CN})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ の場合には Pt 鎖がヘリックス構造をとる¹⁾。

八面体型の $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_2\text{Et})_4]^{2-}$ と平面型の $[\text{Pt}(\text{NH}_2\text{Et})_4]^{2+}$ が多量化した鎖状の高分子錯体 (Wolfram の赤色塩、 $[\text{Pt}(\text{NH}_2\text{Et})_4][\text{Pt}(\text{NH}_2\text{Et})_4\text{X}_2] \cdot \text{X}_4\text{H}_2\text{O}$ (X: Cl, Br)) は、架橋型の代表例⁹⁾で、いわゆる配位高分子錯体と成る。側鎖に錯体を持

Self-assembly of Metal-complex and Macromolecular Complexes

土田 英俊 早稲田大学理工学部 (169 東京都新宿区大久保 3-4-1) 教授、工博 (写真左)

1960 年早大大学院理工学研究科修了。早大助教授を経て、1973 年より現職。専門は高分子化学、高分子錯体化学。研究領域：高分子錯体の電子移動過程、高分子集合体、酸化的重合、酸素運搬系の設計など高分子の構造と機能発現の関連の合成的追求。

<趣味> 古代史

小松 晃之 同上・博士後期課程在学中 (写真右)

1990 年早大大学院理工学研究科修士課程修了。1993 年より日本学術振興会特別研究員。専門は高分子錯体化学、酸素輸送システム。

<趣味> テニス、スキー、読書

図 1 多核錯体の例

つ高分子についても錯形成と構造の相関についてはかなり明確にされている¹⁰⁾。

Cambridge 構造データベース (1988 年版) 所載のテトラフェニルポルフィリン (TPP) 錯体だけでも 150 種を越える。van der Waals 力のみにより集合した TPP は平面層構造を形成するが、適当な相補構造

を持つ小分子 (溶媒や軸配位子) を取込み、充てん構造を形成することで結果として分子間力を強化し、三次元構造の結晶格子を形成する。これは効率のよい包接現象ともいえる。この種の錯体結晶はポルフィリンスポンジと命名されており、100 種以上が報告されている¹¹⁾。結晶構造解析から図 2 のような集合形態となり、層間にゲスト分子を充てんしていることが明らかにされている。

TPP 格子の特徴は、包接分子の大きさにより形態の微調整ができる柔軟構造を持っていることが明らかにされている。

3. リピドポルフィリンの分子集合

水相系でポルフィリン* は環境条件により異なる会合形態をとるが¹²⁾、プロピオン酸残基にグリコサミドを結合した誘導体 (GP) (図 3 a) は、自発的に集合して繊維 (幅 4 nm×長さ 20 nm~5000 nm) 状組織を形成する¹²⁾。ゲルクロマトグラフィー法から

* 8,13-divinyl-3,7,12,17-tetramethyl-21*H*, 23*H*-porphine-2,18-dipropionic acid

a) Zn(II)TPP(Styrene)₂

b) Zn(II)TPP(Toluene)₂

図 2 ポルフィリンスポンジ

a) 二量体

b) コンピュータグラフィックス (繊維状態)

図 3 グルコサミドポルフィリンの会合体

図 4 リピドポルフィリン類

a) リピドポルフィリン繊維 a b) リピドポルフィリン小胞体 d

図 5 リピドポルフィリン集合体の組織

決定した分子量は、 $2 \cdot 10^6$ D 以上で、構造形成に重要な役割を果たすアミド基間の水素結合が、赤外スペクトルから確認されている。単量体 (GP) に比べ集合体では Soret 帯 (ポルフィリンの可視部特性吸収) が幅広となり、蛍光発光強度も弱い。モデル計算から 1/2 分子ずれたポルフィリンの face-to-face 会合体が生成、さらに側鎖間の相互作用力も加わって、図 3 b のような全体として捻れたリボン状に集積している構造が提案されている。

エステル結合で二つの長鎖アルキルホスホコリン基が導入されたリピドポルフィリン-a (図 4) も、繊維状の集合体を形成することが明らかにされている (図 5 a)¹³⁾。この Zn ポルフィリンの集合した繊維の Soret 帯 ($\lambda_{\max}$: 389 nm) は、界面活性剤 (triton X-100) を添加して単量体に分散させた場合 ($\lambda_{\max}$: 420 nm) に比較して著しく短波長移動しており、蛍光が消光していることと合わせて集合形態は face-to-face 型の積層と考えられている。

興味あることにリン脂質 (DPPC) 小胞体溶液にこ

のポルフィリン繊維を共存させると、繊維は分解し速やかに小胞体に取り込まれる¹³⁾。この場合、リピドポルフィリン集合体が解除されていく様子は、可視部の吸収スペクトル変化として経時的に観測され、25°C 4 時間後にはポルフィリン錯体は二分子層の層間に均一分散されて存在する。異なる組織間に働く親疎水平衡の不均衡が、動的な形態変化として観測された初めての例である。このように両親媒性錯体分子の集合では、疎水相互作用の均衡が集合力としてきわめて重要な因子と成るのである。

4. リピドヘムの構造形成と機能

a. リン脂質分子集合体とリピドヘム

錯体を配向分子層に分子分散させるための条件は、錯体に構造類似性を付与することである。例えば、リン脂質分子に所定の割合でリピドポルフィリンを混合すると、生成する二分子膜小胞体の層間にリピドポルフィリンは規則性高く配向分散される。この配向錯体を利用して、生理条件下 (水相系、大気下、pH

7.4, $\leq 40^\circ\text{C}$) で酸素の可逆的吸脱着が可能と成る系が具体化されている¹⁴⁾。リン脂質類似構造である長鎖アルキルホスホコリン基をポルフィリン鉄に導入し、親疎水構造を調節したりピドヘム-b (図4) は相溶性良く小胞体のリン脂質二分子膜層間に包埋され、きわめて安定な酸素化錯体が形成される¹⁵⁾。この系はきわめて長期間 (6 ヶ月) にわたり、酸素吸脱着の繰り返しが可能である。このように生理条件下でヘモグロビン類似機能を発現できる酸素錯体系構築に成功した例は、実に世界で初めてのことであり、未だに他に追従例がない。

b. リピドヘム集合組織

ところでこの種の金属リピドポルフィリンは、自己集合して組織を形成できる。ポルフィリン面に8個の両親媒性置換基を導入したりピドヘム-c (図4) は水中で容易に自己集合して紐状組織を形成する¹⁶⁾。この系もきわめて安定で6 ヶ月後でも変形や相分離を認めない。

また、ポルフィリン面の片側のみにジアルキルホスホコリン基4個を導入したりピドヘム-d (図4) は、従来類例のない小胞よう組織 (図5b) を形成する¹⁷⁾。金属ポルフィリンだけで熱力学的に安定な小胞体が観測された初めての例となったが、この粒径は100 nm ϕ であり、同条件で調製した DPPC 小胞体 (径30~40 nm ϕ) に比較して大きい。これはポルフィリンに4つのリン脂質が結合したかさ高な構造のため、集合に際し曲率が小さく、結果として大粒径が得られるのである。

軸塩基としてイミダゾール誘導体を外部添加、または内部塩基として配位させた場合、いずれも自己集合と組織化は進行し、前述と同様の小胞体 (粒径・約100 nm ϕ) が得られている。この水相分散系に大気を接触させると、速やかに酸素錯体を形成し分圧に応じた酸素の可逆的な結合解離が観測される。

5. まとめ

錯体構造の特徴は中心金属と配位子が構成する立体配置にあり、それが集合形態を規制し、結果として自発的な集合体の組織形成につながる。分子軌道を介した配位結合が錯体構造を支配するが、さらに立体構造が集合の制御因子と成り、高分子錯体あるいは他分子成分との組織形成に至るのである。高分子錯体では錯体配位圏周辺に構築される特別な雰囲気 (分子環境) に基づく分子内あるいは分子間の動的相互作用が、多電子過程を経由する高度の分子機能発現につながる。本稿では、錯体分子構造と集合制御の相関に若干触れたが、集合過程の動的理解の分野は着実に基礎知見が

集積されており、近い将来機能との相関についての具体的な議論に入ることになる。

文 献

- 1) M.J. Minot, J.H. Perlstein: *Phys. Rev. Lett.*, **26**, 371 (1971); J.S. Miller, A.J. Epstein: *Prog. Inorg. Chem.*, **20**, 1 (1976)
- 2) K. Itaya, T. Ataka, S. Toshima: *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 4767 (1982)
- 3) J.T. Landrum, K. Hatano, W.R. Scheide, C.A. Reed: *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 6279 (1980)
- 4) W.J. Kroenke, L.E. Sutton, R.D. Joyner, M.E. Kenney: *Inorg. Chem.*, **2**, 106 (1963); R.D. Joyner, M.E. Kenney: *Inorg. Chem.*, **1**, 716 (1962)
- 5) Y. Orihashi, N. Kobayashi, E. Tsuchida, H. Matsuda, H. Nakanishi, M. Kato: *Chem. Lett.*, 1617 (1985); E. Tsuchida, Y. Orihashi, N. Kobayashi, H. Ohno: *Synth. Metals*, **15**, 201 (1986)
- 6) 大塚齊之助, 巽 和行: “錯体の立体化学・下”, 講談社, 248 (1986)
- 7) C. Creutz, H. Taube: *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 1086 (1978)
- 8) M. Sano, H. Taube: *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 2327 (1991)
- 9) R.J.H. Clark, M.L. Franks: *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **198** (1977)
- 10) 三枝武夫, 土田英俊, 平井英史: 高分子金属錯体, 化学同人, 45 (1978)
- 11) M.D. Byrn, C.J. Curtis, S.I. Khan, P.A. Sawin, R. Tsurumi, C.E. Strouse: *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 1865 (1990); M.D. Byrn, C.E. Strouse: *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 2501 (1991); M.D. Byrn, C.J. Curtis, S.I. Goldberg, Y. Hsiou, S.I. Khan, P.A. Sawin, S.K. Tendick, C.E. Strouse: *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 6549 (1991)
- 12) I. Inamura, K. Uchida: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **64**, 2005 (1991); J.-H. Fuhrhop, C. Demoulin, C. Boettcher, J. Koning, U. Siggel: *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 4159 (1992)
- 13) 土田英俊ら, 未発表データ
- 14) E. Tsuchida, H. Nishide: *Top. Curr. Chem.*, **132**, 64 (1986); E. Tsuchida, H. Nishide, "Liposome as Drug Carriers", G. Geroriades, ed., p.569, John Wiley, New York (1988); 土田英俊, 西出宏之: 生体材料, **10**, 28 (1992)
- 15) E. Tsuchida, H. Nishide, M. Yuasa: *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 275 (1985); E. Tsuchida, H. Nishide, M. Yuasa, E. Hasegawa, K. Eshima, Y. Matsushita: *Macromolecules*, **22**, 2103 (1989); T. Komatsu, E. Hasegawa, S. Kumamoto, H. Nishide, E. Tsuchida: *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 3281 (1991)
- 16) T. Komatsu, K. Nakao, H. Nishide, E. Tsuchida: *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, in press (1993)
- 17) E. Tsuchida, T. Komatsu, K. Arai, H. Nishide: *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, in press (1993)