

# 異なる配位子を混合した自己組織化による対称性の低い球状錯体の合成 Synthesis of Spherical Complexes with Lower Symmetry via Self-Assembly of Mixed Ligands with Transition Metal Ions

佐藤宗太<sup>1</sup>, 藤田 誠<sup>2,\*</sup>

<sup>1</sup> 東北大学原子分子材料科学高等研究機構, 〒980-8577 仙台市青葉区片平 2-1-1

<sup>2</sup> 東京大学大学院工学系研究科応用化学専攻, 〒113-8656 東京都文京区本郷 7-3-1

Sota Sato<sup>1</sup> and Makoto Fujita<sup>2,\*</sup>

<sup>1</sup>WPI-AIMR, Tohoku University, 2-1-1 Katahira, Aoba-ku, Sendai, 980-8578, Japan

<sup>2</sup>Department of Applied Chemistry, School of Engineering, The University of Tokyo  
7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo, 113-8656, Japan

## 1 はじめに

われわれの研究グループでは、自己組織化を利用した多成分からなる新しい構造の錯体合成に取り組んできている。これまでに、折れ曲がった有機配位子(L)と遷移金属イオン(M)から、 $M_6L_{12}$ ,  $M_{12}L_{24}$ ,  $M_{24}L_{48}$  組成の球状錯体など、分子設計に基づいて多様な構造の錯体を高収率で得られることを報告している。今回、立方八面体型の対称性が高い  $M_{12}L_{24}$  球状錯体を得られる、120 度に折れ曲がった配位子の系を対象に、大きさを拡張した 2 種類の配位子を混合した錯体合成を検討し、その結果、対称性の低い配位子が混合された錯体が選択的に得られることを見いだした[1]。

## 2 実験

$M_{12}L_{24}$  球状錯体を与える配位子は 120 度程度に折れ曲がったものであり、それらのうち、もっとも単純で小さな構造は、ベンゼン環のメタ位に 2 つのピリジル基を置換したものである (図 1 の緑色の配位子)。ベンゼン環とピリジル基との間に、アセチレンとベンゼンを挿入することで大きさを拡張した配位子を設計し、合成した (図 1 のピンク色の配位子)。これらを混合して錯体合成を行い、各種分析法による構造決定を行った。

## 3 結果および考察

類似の 2 種類の配位子を混合して錯体合成反応を行うと、一般には配位子が無秩序に混ざった生成物が得られる。しかし、今回、大きさが 2 倍違う配位子を混合したために、特定の構造の錯体だけが生成したことが、核磁気共鳴(NMR)や質量分析(MS)からわかった。さらに、放射光 X 線を用いた単結晶構造解析によって、その錯体構造を決定することができた (図 1)。大小 2 種類の配位子が 1:1 の割合で規則的に配置されている、対称性が低下した  $M_{12}L_{24}$  組成の錯体を得ることが明らかになった。

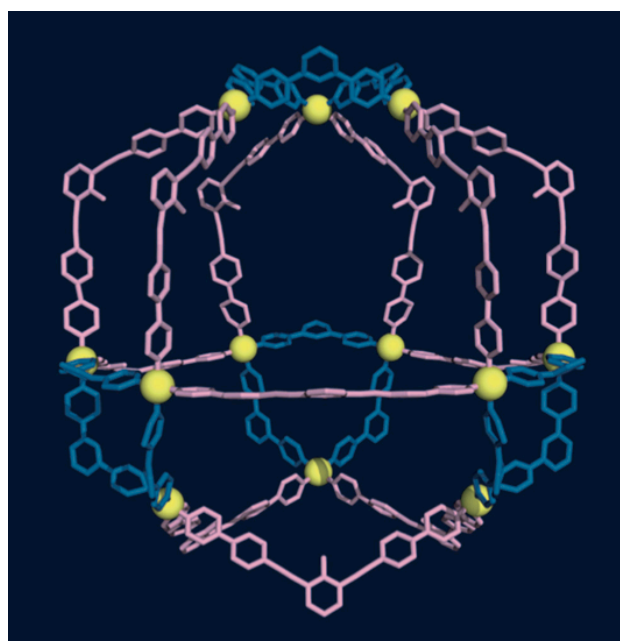


図 1 : 放射光 X 線構造解析によって明らかになった球状錯体の構造。色分けしたように、大小 2 種類の配位子が組み込まれた構造をとることがわかった。

## 4 まとめ

120 度に折れ曲がり、両端にピリジル基を有する配位子構造を基盤に、その大きさをリンカーによって調整した。大小 2 種類の錯体を混合して錯体の合成を行ったところ、 $M_{12}L_{24}$  組成の錯体を得られ、24 箇所の配位子に対して特定の場所に大小の配位子が配置された、対称性が低い特定の構造 (cantellated tetrahedron 構造) の錯体を選択的に得られることがわかった。

## 参考文献

- [1] Q.-F. Sun, S. Sato and M. Fujita *Angew. Chem. Int. Ed.* **53**, 13510 (2014).

\* mfujita@appchem.t.u-tokyo.ac.jp