

時間展開する動的な秩序化における中間体構造の解明：
幾何学的に制御された構造の発見
Geometrically Restricted Intermediates in the Self-Assembly of
Multi-Component Complexes

佐藤宗太¹, 藤田 誠^{2,*}

¹ 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

² 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 Sato¹ and Makoto Fujita^{2,*}

¹WPI-AIMR, Tohoku University, 2-1-1 Katahira, Aoba-ku, Sendai, 980-8578, Japan

²Department 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_nL_{2n} 組成の球状錯体が定量的に得られることを報告してきた。配位子の湾曲角度に応じて、生成物の構造（すなわち n の値）が変化し、かつ、構造には幾何学的な制約が加わることから n の値は $n = 6, 12, 24, 30, 60$ という離散的な値に限定されることがわかってきた[1]。今回、最終的に 36 成分が一分子に組み合わさって $M_{12}L_{24}$ 組成の球状錯体が収率 100%で得られる系に対して、中間体の構造を実験的に解明することに成功した[2]。

2 実験

およそ 120 度に湾曲した配位子とパラジウム(II)イオンとの自己組織化を対象として、反応温度や反応時間、さらに、配位子の精密設計による湾曲角度の微調整を行った。自己組織化の時間変化を核磁気共鳴(NMR)と質量分析(MS)により追跡し、中間体や生成物の構造を、放射光 X 線を用いた単結晶構造解析によって明らかにした。

3 結果および考察

時間展開する自己組織化を追跡したところ、主として M_8L_{16} 錯体と M_9L_{18} 錯体の 2 種類のみが中間体として観測され、時間が経つと M_8L_{16} 錯体、 M_9L_{18} 錯体の順に消失し、 $M_{12}L_{24}$ 錯体に収束することがわかった(図 1)。さらに、これら 2 つの中間体の構造は、 M_8L_{16} 錯体は D_{4d} の、 M_9L_{18} 錯体は D_{3h} の対称性をもち、中間体構造に対しても幾何学的な制約が加わることがわかった。なお、これらの中間体構造は、MD 計算シミュレーションで予測された構造と一致していることも特筆に値する[3]。

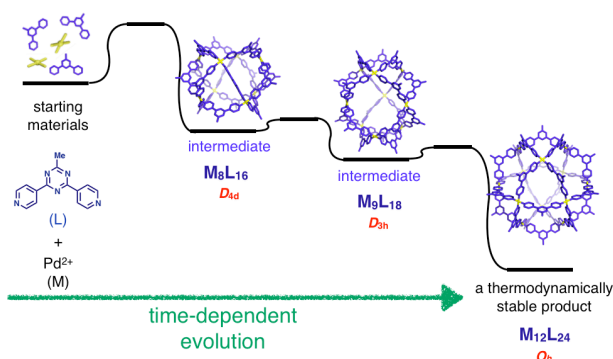


図 1：放射光 X 線構造解析によって最終生成物だけではなく、中間体の構造も明らかにできた。幾何学的な制約によって特定の構造が選択的に生じる。

4 まとめ

36 成分もの自己組織化であるために、非常に複雑な秩序化システムであるが、実は、幾何学的に制約されることで簡素化されて、たった 2 種類の準安定な中間体構造を経て、単一の生成物に落ち着く、明瞭なシステムであることがわかった。時間展開する動的な秩序化システムの過程を、中間体構造の実験的な構造決定も含めて解明した例はこれまでになく、重要性が高いと考えている。

参考文献

- [1] Q.-F. Sun, J. Iwasa, D. Ogawa, Y. Ishido, S. Sato, T. Ozeki, Y. Sei, K. Yamaguchi and M. Fujita, *Science* **328**, 1144 (2010).
- [2] D. Fujita, H. Yokoyama, Y. Ueda, S. Sato and M. Fujita, *Angew. Chem. Int. Ed.* **54**, 155 (2015).
- [3] M. Yoneya, S. Tsuzuki, T. Yamaguchi, S. Sato and M. Fujita, *ACS Nano* **8**, 1290 (2014).

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