

## 有機配位子の精密設計による微小角度の差を使った

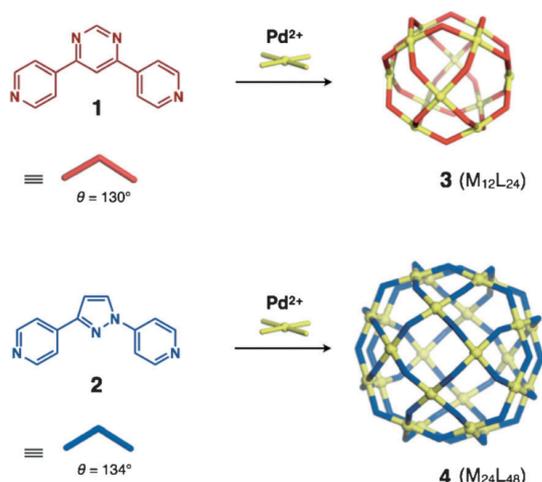
 $M_nL_{2n}$  自己組織化錯体の構造切り替えFinely Resolved Threshold for the Sharp  $M_{12}L_{24}/M_{24}L_{48}$  Structural Switch in Multi-Component  $M_nL_{2n}$  Polyhedral Assemblies佐藤宗太<sup>1</sup>, 横山裕之<sup>2</sup>, 上田善弘<sup>2</sup>, 藤田大士<sup>2</sup>, 藤田 誠<sup>2,\*</sup><sup>1</sup> 東北大学原子分子材料科学高等研究機構, 〒980-8577 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 7-3-1Sota Sato<sup>1</sup>, Hiroyuki Yokoyama<sup>2</sup>, Yoshihiro Ueda<sup>2</sup>, Daishi Fujita<sup>2</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、両端に金属イオンへの配位部位を持つ、折れ曲がった有機配位子(L: ligand)と、Pd(II)イオンとの秩序化を使った多成分からなる錯体分子の化学を研究してきている。これまでに、折れ曲がりの角度を徐々に大きくすることで、 $Pd_nL_{2n}$  組成 ( $n = 6, 12, 24, 30, 60$ ) の球状錯体分子が得られることを見いだしてきている。

## 2 実験結果および考察

今回、有機合成の手法によって、折れ曲がり角度を精密に微調整できるように配位子を分子設計することで、36 成分からなる  $Pd_{12}L_{24}$  錯体と 72 成分からなる  $Pd_{24}L_{48}$  錯体との構造が切り替わる現象を精査した。炭素-炭素間結合、炭素-窒素間結合、窒素-窒素間結合の結合長のわずかな差を考慮し、理論計算による予測を行うことで、標的とする有機配位子を設計し合成した。得られた配位子と Pd(II)イオンとの秩序化を検討した結果、わずか 4 度の違いで、生成物の構造が切り替わり、かつその収率はいずれも 100% であることを見いだした (スキーム 1) [1]。



スキーム 1 : 36 成分錯体 3 と 72 成分錯体 4 の合成。

生成物の構造は、各種分析法により確認し、最終的に単結晶 X 線構造解析によってその立体構造を明らかにできた (図 1)。分子量・分子直径ともに非常に大きく、また中空の錯体内や錯体間に多数のディスプレイした溶媒分子が含まれるために、高分解能な回折点を観測することが難しく、X 線照射による試料損傷も著しい結晶試料であった。そのため、回折実験は放射光ビームラインの利用が必須であった。特に、72 成分からなる  $Pd_{24}L_{48}$  錯体は、斜方立方八面体 (rhombicuboctahedron) 型の錯体骨格全体が 4 箇所にディスプレイし、重なり合いにより配位子や金属イオンの占有率が変化するため、解析は困難を極めたが、最終的に理にかなった精度で構造解析を完了することができた。

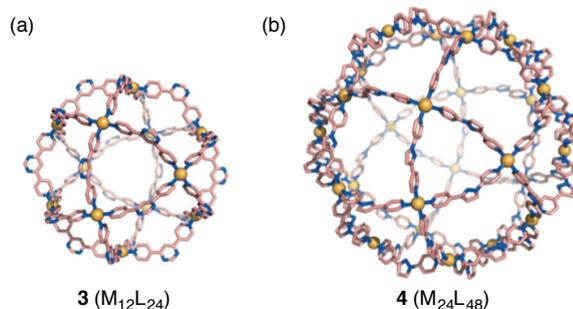


図 1 : 放射光 X 線構造解析によって決定された錯体の分子構造。

## 3 まとめ

配位子の精密設計を通じて、ごくわずかな角度の違いで生成物の構造が劇的に切り替わる現象を精査した。分子設計と明瞭な構造決定により、構造の相関を明瞭に描き出すことができた。

## 参考文献

[1] H. Yokoyama, Y. Ueda, D. Fujita, S. Sato and M. Fujita, *Chem. Asian J.* **10**, 2292-2295, (2015).

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