

M₃₀L₆₀ 十二・二十面体型の球状錯体の自己組織化合成 Self-Assembly of M₃₀L₆₀ Icosidodecahedron

藤田大士^{1,2}, 上田善弘¹, 佐藤宗太³, 横山裕之¹, 水野伸宏⁴, 熊坂崇⁴, 藤田誠^{1,*}

¹東大院工応用化学科, 〒113-0033 東京都文京区本郷 7-3-1

²JST, PRESTO, 〒113-0033 東京都文京区本郷 7-3-1

³東北大 AIMR, 〒980-8577 宮城県仙台市青葉区片平 2-1-1

⁴JASRI/SPring-8, 〒679-5198 兵庫県佐用郡佐用町光都 1-1-1

Daishi Fujita^{1,2}, Yoshihiro Ueda¹, Sota Sato³, Hiroyuki Yokoyama¹, Nobuhiro Mizuno⁴, Takashi Kumasaka⁴, Makoto Fujita^{1,*}

¹Dept. of App. Chem., The Univ. of Tokyo, 7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113-0033, Japan

²JST, PRESTO, 7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113-0033, Japan

³AIMR, Tohoku Univ., 2-1-1 Katahira, Aoba-ku, Sendai 980-8577, Japan

⁴JASRI/SPring-8, 1-1-1 Kouto, Sayo-cho, Sayo-gun, Hyogo 679-5198, Japan

1 はじめに

両端に結合部位をもつ折れ曲がった有機配位子 (ligand, L) と、Pd²⁺などの平面四配位の結合部位をもつ遷移金属イオン (metal ion, M) を出発物質として自己組織化すると、すべての配位部位が使われ、対称性が高い M_nL_{2n} 球状錯体を合成できる。一見すると多成分から生じる生成物の構造は多種多様である印象があるが、3次元空間として閉じた中空錯体は幾何学的な制約を受けるために、 $n = 6, 12, 24, 30, 60$ の5種類だけの構造が予測される (図1)。これまでに、 $n = 6, 12, 24$ の合成とその構造決定を達成してきている。今回、 $n = 30$ の90成分からなる球状錯体の合成と NMR, MS, 単結晶 X線構造解析に成功した [1]。

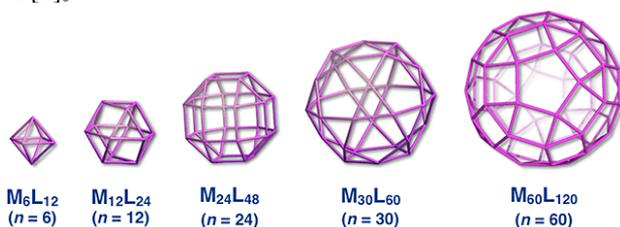


図1: 5種類しかない M_nL_{2n} 球状錯体のモデル構造。

2 結果および考察

幾何学的に考察すると、 $n = 30$ の球状錯体の合成のためには、折れ曲がった有機配位子の角度を広げれば良い。しかし、実際には一まわり小さい $n = 24$ の球状錯体が生じることが多く、角度の微調整が鍵であることがわかってきた。有機配位子の分子設計を理論化学による予測も併用して行い、また、分子の剛直性・柔軟性、溶解度といった予測しきれない点は実際に合成実験を通して検証した。生成物の解析は、イオンクーラーユニットを備えたブルカー・ダルトニクス社製質量分析計 maXis により、錯体分子の構造を損なわずにマスペクトルを得ることができた。また、単結晶を得る条件を見だし、放射

光 X線を用いた回折データをもとに構造解析を実施した。単位格子の体積が 641,600 Å³ (monoclinic, C2/m, $a = 122.3$ Å, $b = 78.3$ Å, $c = 78.8$ Å, $\beta = 121.8^\circ$) にも及び、また、体積の 90% が有機溶媒の分子で充たされた空隙であるために、フラッシュクーリング法を用いた冷却によっても結晶性が損傷した。BL-1A ビームラインの利用を含む複数回の予備的検討を経て、最終的に、キャピラリーに結晶化溶媒と共に封入して室温で測定し、二十・十二面体 (Icosidodecahedron) 型の多面体の構造を決定できた (図2)。解析の妥当性は電子密度マップによっても確認することができた。

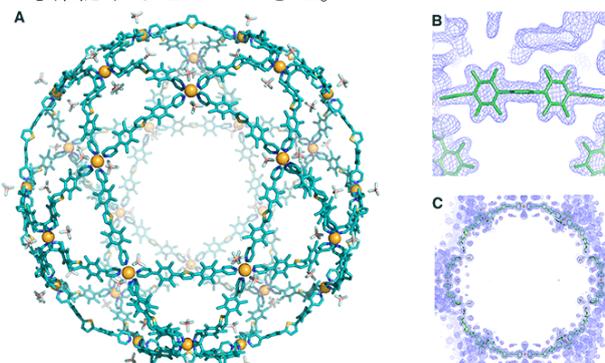


図2: A) 放射光 X線を用いた単結晶構造解析により明らかになった M₃₀L₆₀ 球状錯体の構造. B) 電子密度マップによる解析精度の確認. C) 巨大な内部空間の様子.

参考文献

[1] D. Fujita, Y. Ueda, S. Sato, H. Yokoyama, N. Mizuno, T. Kumasaka, M. Fujita, *Chem* **1**, 91-101 (2016).

成果

なお、本成果は Chem 誌創刊号に表紙掲載された。また、プレスリリースを行った (東京大学, JST)。

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