

100 個以上の構成要素からなる自己集合錯体 Self-assembly of tetravalent Goldberg polyhedra from 144 small components

藤田大士^{1,2,3,*}, 上田善弘^{1,3}, 佐藤宗太^{4,5}, 水野伸宏⁶, 熊坂崇⁶, 藤田誠^{1,3,*}

¹ 東大院工・応用化学科, 〒113-0033 東京都文京区本郷 7-3-1

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

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

⁴ 東北大 AIMR, 〒980-8577 宮城県仙台市青葉区片平 2-1-1

⁵ JST, ERATO, 〒980-8577 宮城県仙台市青葉区片平 2-1-1

⁶ JASRI, SPring-8, 兵庫県佐用郡佐用町光都 1-1-1

Daishi Fujita^{1,2,3}, Yoshihiro Ueda^{1,3}, Sota Sato^{4,5}, Nobuhiro Mizuno⁶,
Takashi Kumasaka⁶ and Makoto Fujita^{1,3}

¹ Department of Applied Chemistry, Graduate School of Engineering, The University of Tokyo, 7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113-0033, Japan

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

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

⁴ AIMR, Tohoku University, 2-1-1 Katahira, Aoba-ku, Sendai 980-8577, Japan

⁵ ERATO, JST, 2-1-1 Katahira, Aoba-ku, Sendai 980-8577, Japan

⁶ JASRI, SPring-8, 1-1-1 Kouto, Sayo-cho, Sayo-gun, Hyogo 679-5198, Japan

1 はじめに

折れ曲がった二座の有機配位子(L: ligand)と、平面四配位の遷移金属イオン(M: metal ion)との秩序化の原理を探求してきている。全ての結合が生じると M_nL_{2n} 組成であり、閉じた安定な構造を考えると、プラトンの立体（正多面体：面が同一の正多角形）またはアルキメデスの立体（半正多面体：面が複数種の正多角形）が得られると予測され、この幾何学的な制約により $n = 6, 12, 24, 30, 60$ に限定される（図1）。実際に、 $n = 6, 12, 24$ の分子を合成し[1]、2016年には「正三角形」と「正五角形」の面で構成される $n = 30$ の分子の合成を達成した[2]。これらの分子は熱力学的に最安定な構造であり、自己組織化の機構で形成されたものと考えられる。

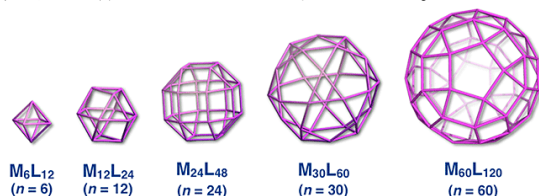


図1：プラトン/アルキメデスの立体型の M_nL_{2n} 分子。

2 結果および考察

今回、折れ曲がり角度を従来型からわずか 3° だけ広げて 152° とした有機配位子を合成した。Pd(II)イオンとの秩序化を検討したところ、 $n = 30$ の分子が得られたが、驚いたことに、正三角形と正四角形の面で構成され、既報の構造と異なるものだった（図

2）。これまでに予測した幾何学的制約が破れたことを意味する。

この多面体が何故生じたのか、幾何学的に考察したところ、グラフ理論により記述される4価のゴールドバーク多面体であることがわかった。3価のものはウイルス殻やフラーレンが該当するが、4価のものが分子合成された例は初めてである。この多面体の予測に基づく、もう一回り大きな構造は $M_{48}L_{96}$ 分子である。

$M_{30}L_{60}$ と $M_{48}L_{96}$ 分子をモデルすると、 $M_{30}L_{60}$ は歪みが大きく、中間体と考えられる。調製条件を精査し、 $M_{48}L_{96}$ 分子を得た。100を超える構成成分数の人工秩序化分子の初めての例である。

$M_{30}L_{60}$ と $M_{48}L_{96}$ 分子の構造は、放射光 X 線結晶構造解析により明瞭に決定できた（図2）。KEK PF BL-1A での予備測定を経て、SPring-8 BL38B1 と BL41XU にて回折データを得た。140 Å を超える格子長を有し、77 万 Å³ に達する格子体積の7割を激しくディスオーダーした溶媒分子が占めるために、測定から解析まで極めて困難であったが、MEM を併用した電子密度の解析により、信頼できる構造決定を達成した。

3 まとめ

構成成分数が大きくなると、4価ゴールドバーク多面体が自己組織化することがわかり、このシリーズは無限に大きな多面体が予測される。巨大分子の人工自己組織化に新たな局面をもたらした[3]。

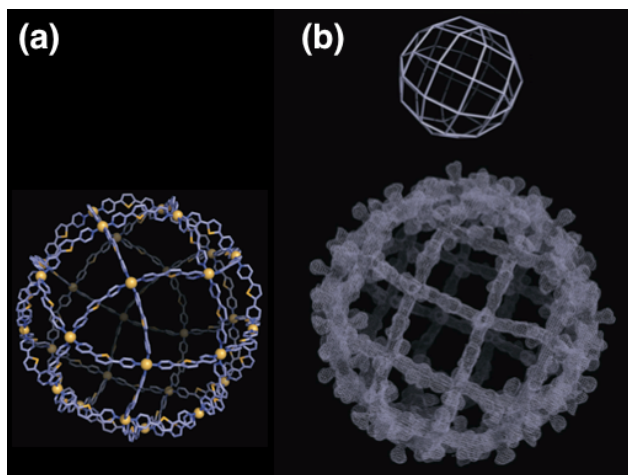


図 2 : 放射光 X 線を用いた単結晶構造解析により決定した(a) $M_{30}L_{60}$ と(b) $M_{48}L_{96}$ 分子の構造。

参考文献

- [1] Q.-F. Sun *et al.*, *Science* **328**, 1144 (2010).
- [2] D. Fujita *et al.*, *Chem* **1**, 91 (2016).
- [3] D. Fujita *et al.*, *Nature* **540**, 563 (2016).

成果

1. 本成果は、東大・JST・JASRI・東北大・KEK の共同発表としてプレスリリースを行った。

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