

二重構造の球状錯体の合成 Synthesis of Sphere-in-Sphere Complex

佐藤宗太^{1*}, 孫 慶福¹, 村瀬隆史¹, 藤田 誠^{1,2}

¹ 東京大学大学院工学系研究科、〒113-8656 文京区本郷 7-3-1

² JST-CREST

1 はじめに

二座の折れ曲がった配位子(L: ligand)と、平面四配位性のパラジウム(II)イオン(M: metal ion)とを混合して自己組織化すると、 $M_{12}L_{24}$ 組成の球状錯体が得られる[1]。配位子の折れ曲がり角度が同一である大きな配位子と小さな配位子を、それぞれパラジウム(II)イオンと自己組織化させた場合は、それぞれ大きな球状錯体と小さな球状錯体得られる。しかし、これらの配位子を連結した場合、同じ配位能力の配位子が混在する状態となるために、単一の生成物を得ることは一般に困難である。

今回、球状構造を作りやすい剛直な配位子構造を用い、適切な長さを持つ柔軟なリンカーをで大小 2 種類の配位子を連結することで、二重球構造の錯体合成をめざした。分子モデルシミュレーションを併用して、四座の配位子 **1** を設計した。

2 実験

大小 2 種類の配位子を共有結合性のリンカーで連結した配位子 **1** を合成し、Pd(II)イオンとの自己組織化を検討した(図 1)。NMR, MS による構造決定を行い、大きな配位子は大きな球状錯体を、小さな配位子は小さな球状錯体を形成し、リンカーによって大きな球に小さな球が閉じ込められた二重球構造の生成物 **2** であることがわかった。貧溶媒である酢酸エチルを蒸気拡散することで単結晶を得ることができ、放射光 X 線回折を検討した。種々のクライオプロテクタントの検討にもかかわらず、良好な反射点を得ることは困難を極めた。最終的に、NE3A においてキャピラリーに封入した結晶を室温で測定したところ、良好な反射像を得ることができ、結晶は $I4/m$ の空間群であり、単位格子は $a = b = 46.3$, $c = 72.8$ Å と巨大であることがわかった。

3 結果および考察

解析の結果、おそらくパッキングによる影響で球状の錯体分子はやや歪んでいるが、大小 2 種類の球はそれぞれ $M_{12}L_{24}$ 球状錯体の立方八面体構造であることがわかった。リンカーとして用いたオリゴエチレングリコール鎖によって、小さな球は大きな球の中心部につり下げられている様子が明確に示された。錯体分子の長軸方向では、リンカーが伸びきった状態となるためにリンカー上の酸素原子をモデル化できたが、短軸方向ではリンカーがゆるんだ状態となってディスオーダーし、モデル化できなかった。

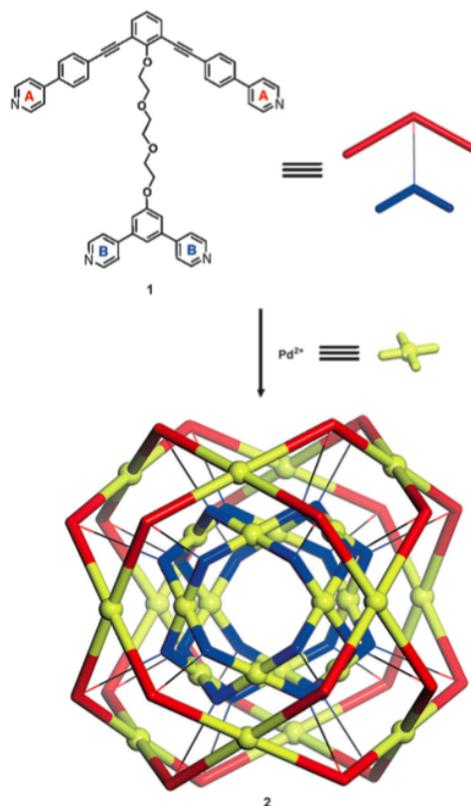


図 1 : 2 種類のピリジル基を有する配位子と Pd(II)イオンを用いた二重球の自己組織化

4 まとめ

大小二種類の二座配位子を連結した配位子には、同等の配位能を持つ二種類のピリジル基があるが、Pd(II)イオンとの自己組織化では、剛直な配位子構造により角度が規定されたそれぞれのピリジル基が球殻構造を形成することで、二重球構造の巨大錯体が得られた。その立体構造を放射光 X 線を用いた単結晶構造解析によって明らかにした[2]。

参考文献

- [1] M. Tominaga, K. Suzuki, M. Kawano, T. Kusukawa, T. Ozeki, S. Sakamoto, K. Yamaguchi, and M. Fujita, *Angew. Chem. Int. Ed.* **43** (2004) 5621.
[2] Q.-F. Sun, T. Murase, S. Sato, and M. Fujita, *Angew. Chem. Int. Ed.* **50** (2011) 10318.

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