

# 白金(II)イオンと配位子の自己組織化による球状錯体の合成 Synthesis of Spherical Complexes Self-Assembled from Pt(II) ions and Ligands

佐藤宗太<sup>1\*</sup>, 藤田大士<sup>1</sup>, 高橋麻奈<sup>1</sup>, 藤田 誠<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> 東京大学大学院工学系研究科、〒113-8656 文京区本郷 7-3-1

<sup>2</sup> JST-CREST

## 1 はじめに

これまでに、折れ曲がった二座配位子(L: ligand)とパラジウム(II)イオンとの自己組織化によって、 $\text{Pd}_{12}\text{L}_{24}$  組成の中空球状錯体を合成し、内面を化学修飾することによって精密制御されたシリカナノ粒子合成[1]や、外表面を化学修飾することによって無機基板表面への錯体固定[2]といった機能化を達成してきた。この錯体は、48 本もの配位結合でつながれた 12 成分の M、24 成分の L、合計で 36 成分という非常に多くの成分によって構成されているが、ただ一つの立方八面体構造の錯体だけが収率 100%で得られる。その理由は、自己組織化による合成の過程において、成分同士をつなぐ配位結合が可逆的に生成と切断をくり返すことによって、熱力学的に最安定な 1 つの構造だけが最終的に得られるからである。

パラジウム(II)イオンと同様に、平面四配位性の配位様式である白金(II)イオンは、少成分からなる錯体に対してはパラジウム(II)イオンの代わりに用いることができ、配位結合がパラジウム(II)イオンのそれよりも強いために安定な錯体を得られる。しかし、 $\text{Pt}_{12}\text{L}_{24}$  錯体を合成しようと試みた場合、成分数が多いために強い配位結合が協同的に作用し、十分な結合の切断がおこらず、生成物は混合物となってしまう  $\text{Pt}_{12}\text{L}_{24}$  錯体は得られなかった。

今回、合成の際に溶媒として水素結合供与体として知られるトリフルオロエタノール (TFE) を添加することで、配位結合と水素結合とを競合させると効率的に配位結合を弱めることができ、 $\text{Pt}_{12}\text{L}_{24}$  錯体を得られることを見いだした。また、この揮発性の TFE を減圧下で除去すると、 $\text{Pt}_{12}\text{L}_{24}$  錯体は耐酸性を示す安定な錯体であることがわかった。この新規  $\text{Pt}_{12}\text{L}_{24}$  組成の球状錯体の立体構造を明らかにするために、放射光 X 線を用いた単結晶構造解析を行った。

## 2 実験

折れ曲がった二座配位子と硝酸白金の自己組織化を、TFE を添加した DMSO 溶媒中で行うことで  $\text{Pt}_{12}\text{L}_{24}$  錯体を合成し、NMR, MS による構造決定を行った。貧溶媒である酢酸イソプロピルを蒸気拡散することで単結晶を調製し、放射光 X 線による単結晶回折実験を行った。キャピラリーに封入した結晶を室温で測定することで良好な反射像が得られ、 $Pm\bar{3}m$  の空間群、30.8 Å の単位格子であることがわかった。

## 3 結果および考察

構造解析の結果、硝酸(II)イオンを用いて合成した  $\text{Pd}_{12}\text{L}_{24}$  錯体と類似の立方八面体型の錯体であることがわかった (図 1)。白金(II)イオンと配位子間の強い配位結合が、TFE との水素結合と競合することで、合成条件における配位結合が実質的に弱められ、36 成分という多成分の系においても熱力学的に最安定な構造だけが得られたと考えられる。

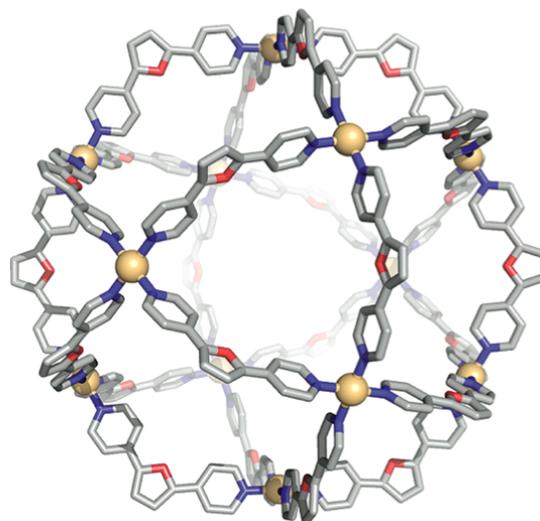


図 1 : 単結晶 X 線構造解析で明らかになった立方八面体型の  $\text{Pt}_{12}\text{L}_{24}$  錯体の構造

## 4 まとめ

安定な  $\text{Pt}_{12}\text{L}_{24}$  錯体の立体構造が、従来の  $\text{Pd}_{12}\text{L}_{24}$  錯体と類似の立方八面体型であると決定でき、トリフルオロエタノールを添加剤とする多成分白金錯体の自己組織化合成法の有用性を示すことができた[3]。

## 参考文献

- [1] K. Suzuki, S. Sato, and M. Fujita, *Nature Chem.* **2** (2010) 25.
- [2] M. Ikemi, T. Kikuchi, S. Matsumura, K. Shiba, S. Sato, and M. Fujita, *Chem. Sci.* **1**, (2010) 68.
- [3] D. Fujita, A. Takahashi, S. Sato, and M. Fujita, *J. Am. Chem. Soc.* **133** (2011) 13317.

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