

## 経験予測に基づく $M_{24}L_{48}$ 球状錯体の合成 Synthesis of $M_{24}L_{48}$ Spherical Complexes Based on Empirical Prediction

佐藤宗太<sup>1\*</sup>, Jens Bunzen<sup>2</sup>, 岩佐淳司<sup>1</sup>, Pia Bonakdarzadeh<sup>2</sup>, 沼田恵里<sup>1</sup>, Kari Rissanen<sup>2</sup>, 藤田 誠<sup>1,3</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> Department of Chemistry, NanoScience Center University of Jyväskylä

<sup>3</sup> JST-CREST

### 1 はじめに

これまでに、様々な折れ曲がり角度の二座配位子 (L: ligand) と、平面四配位性のパラジウム(II)イオン (M: metal ion) の自己組織化によって  $M_nL_{2n}$  ( $n = 6, 12, 24, \dots$ ) 組成の球状錯体が得られることを見いだした。生成物の組成は、折れ曲がり角度に依存し、 $127^\circ$  (配位子 **1**) では  $M_{12}L_{24}$  錯体、 $149^\circ$  (配位子 **5**) では  $M_{24}L_{48}$  錯体が得られる (図 1) [1]。しかし、実際に錯形成反応を試さずに、配位子の構造だけから生成物の錯体構造を予測することはできない。そこで、配位子 **1** と **5** とを任意の比率で混合して錯形成を行い、平均角度と生成物との相関を調べたところ、 $131\sim 134^\circ$  で  $M_{12}L_{24}$  錯体から  $M_{24}L_{48}$  錯体に構造が切り替わることがわかった。この経験的に求めた角度を使って実際の生成物の構造を予測できるか検討するために、配位子の中央のピロール環の置換様式をわずかに変化させ、 $135^\circ \sim 147^\circ$  の角度の配位子 **2** から **4** を合成した。これらの単一の配位子をそれぞれパラジウム(II)イオンと自己組織化し、その生成物の構造を調べることで、経験的な予測に基づいて設計した多成分錯体の合成、という新しい合成手法の確立をめざした。

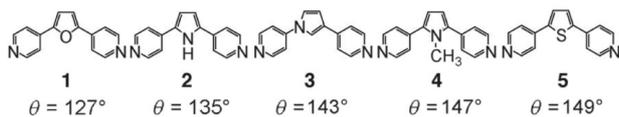


図 1 : 二座配位子の折れ曲がり角度

### 2 実験

新規配位子 **2** から **4** を合成し、それぞれパラジウム(II)イオンと自己組織化して球状錯体を合成した。いずれの配位子を用いた場合にも、反応は効率的に進行し、定量的に単一の生成物が得られた。DOSY NMR を使って分子の大きさを見積もり、また MS によって分子組成を決定することで、 $M_{24}L_{48}$  錯体が得られたことがわかった。経験的な予測が有用であることが示された。得られた新規錯体の立体構造を明らかにするために、単結晶構造解析を検討したところ、酢酸エチルを気相拡散させることで単結晶が得られ、放射光 X 線を用いて回折像を得ることができた。

### 3 結果および考察

解析の結果、斜方立方八面体の構造を有する  $M_{24}L_{48}$  球状錯体の立体構造が明らかになった (図 2)。NMR や MS などの他の解析手法では、分子の大きさや組成を決めることはできるが、立体構造は明らかにできず、X 線構造解析によって初めて確認できた。配位子 **3** は左右非対称な構造であるが、位置異性体の混合物として生成物が得られ、結晶構造においては中央のピロール環のピリジル基が置換している窒素原子と炭素原子は区別することができなかった。

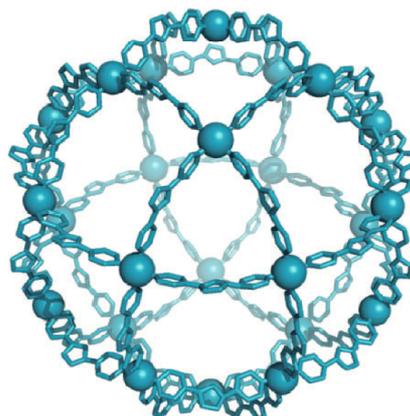


図 2 : 単結晶 X 線構造解析で明らかになった  $M_{24}L_{48}$  球状錯体の構造 (配位子 **3** を用いて合成)

### 4 まとめ

異なる折れ曲がり角度を持つ 2 種類の配位子を混合し、その平均角度と錯体構造との相関から決定した経験的な予測角度の値を用いると、単一の新規配位子を用いた場合に得られる錯体の構造を予測できることを明らかにした[2]。

### 参考文献

- [1] Q.-F. Sun, J. Iwasa, D. Ogawa, Y. Ishido, S. Sato, T. Ozeki, Y. Sei, K. Yamaguchi, and M. Fujita, *Science* **328** (2010) 1144.
- [2] J. Bunzen, J. Iwasa, P. Bonakdarzadeh, E. Numata, K. Rissanen, S. Sato, and M. Fujita, *Angew. Chem. Int. Ed.* **51** (2012) 3161.

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