

星型化した立方八面体型の錯体の合成 Synthesis of Stellated Cuboctahedral Complex

佐藤宗太^{1*}, 孫 慶福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

プラトンの立体（正多面体）やアルキメデスの立体（半正多面体）の形を持つ分子は、多くの化学者の興味を引き、その人工合成が達成されてきている。遷移金属イオンと配位子とを、それぞれ頂点と辺とする多面体型錯体もその一例であり、我々は立方体や正八面体、立方八面体、近年では、斜方立方八面体[1]、二重の立方八面体[2]など、多くの錯体分子の自己組織化による合成を報告してきている。

一方、凸型の表面を持つ「星形多面体」は、その複雑な構造ゆえに合成が難しく、合成例がない。本研究では、立方八面体型の分子（アルキメデスの立体の一種）を一度作り、この分子に突起部を付け加えることで星型化した立方八面体に変換する新しい合成法を使い、また、可逆的に突起部を除くことで元の立方八面体に戻すことを検討した。

折れ曲がった二座配位子(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 $M_{12}L_{24}$ 組成の球状錯体が得られる。この配位子は剛直な構造を持ち、配位部位である 2 つのピリジル基は、立方八面体の錯体骨格を形成するのに適した折れ曲がり角度を固く保っている。この配位子の頂点に、柔軟なリンカーを介して追加の配位部位としてピリジル基を導入すれば、この配位部位は錯体骨格形成に対してエントロピー的に不利であると考えた。骨格形成に必要な化学量論のパラジウム(II)イオンを作用させた場合は、 $M_{12}L_{24}$ 組成の球状錯体が得られた。さらに、過剰量のパラジウム(II)イオンを作業させた場合は、追加した配位部位が配位結合を形成し、錯体表面上の 6 箇所凸型部位を形成し、 $M_{18}L_{24}$ 錯体を得られた。この星型化反応は可逆的であることも明らかにした。本研究では、このようにして合成した錯体の立体構造を決定するために、放射光を用いた単結晶 X 線構造解析を検討した。

2 実験

合成した錯体の単結晶化を検討したところ、貧溶媒の気相拡散によって回折実験に適した結晶を得ることがわかった。放射光 X 線を用いた結晶構造解析を検討した結果、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を得ることができた。 $M_{12}L_{24}$ 錯体は $Im\bar{3}m$ の空間群、39.3 Å の単位格子、星型化された $M_{18}L_{24}$ 錯体は $F432$ の空間群、53.3 Å の単位格子であった。

3 結果および考察

解析の結果、母核として用いた立方八面体の構造を有する $M_{12}L_{24}$ 球状錯体の立体構造が明らかになった（図 1 左）。追加導入した配位部位は遊離しており、ディスオーダーして観測された。一方、星型化された立方八面体構造の $M_{18}L_{24}$ 球状錯体では、四方から集まった追加の配位部位がパラジウム(II)イオンに配位している様子が明らかになった（図 1 右）。金属イオンを頂点、配位子を辺として明確に定義される、初めての星型化された多面体の立体構造を、単結晶 X 線構造解析によって明瞭に決定できた。

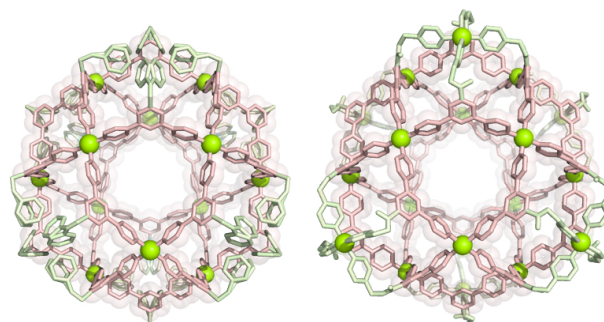


図 1 : 単結晶 X 線構造解析で明らかになった立方八面体型 $M_{12}L_{24}$ 錯体(左)と星型化 $M_{18}L_{24}$ 錯体(右)

4 まとめ

初めての星型化された多面体骨格を有する錯体分子の合成を達成した[3]。母核となる剛直な立方八面体型分子を基盤とし、柔軟なリンカーを介して金属配位部位を追加することで、段階的な錯形成反応を使って複雑な星型化構造を得ることができた。

謝辞

単結晶 X 線構造解析にあたり、有益なアドバイスをいただいた尾関智二先生に感謝いたします。

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] Q.-F. Sun, T. Murase, S. Sato, and M. Fujita, *Angew. Chem. Int. Ed.* **50** (2011) 10318.
- [3] Q.-F. Sun, S. Sato, and M. Fujita, *Nature Chem.* **4** (2012) 330.

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