

錯体内外に配位サイトを有する球状錯体の合成 Synthesis of $M_{12}L_{24}$ Spheres with Endo- and Exo-Coordination Sites

佐藤宗太¹, 藤田 誠^{2,*}

¹東北大学原子分子材料科学高等研究機構, 〒980-8577 仙台市青葉区片平 2-1-1

¹WPI-AIMR, Tohoku University, 2-1-1 Katahira, Aoba-ku, Sendai, 980-8578, Japan

²東京大学大学院工学系研究科応用化学専攻, 〒113-8656 東京都文京区本郷 7-3-1

Sota Sato¹ and Makoto Fujita^{1,*}

²Department of Applied Chemistry, School of Engineering, The University of Tokyo
7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo, 113-8656, Japan

1 はじめに

われわれの研究グループでは、分子構造を精密に設計した有機分子と遷移金属イオンを有機溶媒中で混合するだけで、精密な構造を有し、直径数ナノメートル、分子量 1 万を超える巨大錯体分子を自己組織化合成する研究を行っている[1]。得られる錯体分子は中空のカプセル状分子であり、その外面や内表面に共有結合による化学修飾を施すと、有機小分子や無機材料、タンパク質といった幅広い物質を対象としたテーラーメイドな分子認識機能を付与できることを報告してきた[2]。今回、弱い配位結合を錯体の内外に形成する分子設計を行い、錯体の表面または内面に配位サイトを配置することに成功した[3]。

2 実験

折れ曲がった配位子(L: ligand) **1** と Pd(II)イオン(M: metal ion)とを混合すると、48本の配位結合が一気に形成され、 $M_{12}L_{24}$ 組成の球状錯体 **2** が収率 100%で得られる(図 1)。錯体上に追加の配位サイトを導入するために、原料となる折れ曲がった有機分子の中央部分に新たな配位部位を追加した分子 **1a**, **1b** を設計した。モル比が 1:2 になるように M と L とを有機溶媒中で混合し、加熱攪拌したところ、 $M_{12}L_{24}$ 錯体 **2** が得られた。この錯体に Ag(I)イオンを作用させ、追加の配位サイトへの配位を検討した。

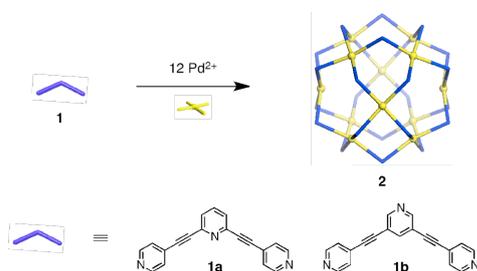


図 1 : 内側または外側に配位サイトを有する球状錯体の自己組織化合成のスキーム。

3 結果および考察

球状錯体の骨格を形成する配位部位も、追加した配位部位も同じピリジル基であるために、分子設計

どおりに $M_{12}L_{24}$ 球状錯体得られるのか、それとも不定形なオリゴマーが得られるのか懸念されたが、NMR や質量分析の解析によって、 $M_{12}L_{24}$ 錯体 **2** が得られたことがわかった。さらに、Ag(I)イオンを配位させた異種金属イオン錯体の単結晶の作製に成功し、放射光 X 線を用いた単結晶構造解析を行った。単位格子の長さが 60 Å を超える巨大な分子システムであるが、 $R_1 = 16.2\%$, $wR_2 = 46.5\%$, $S = 1.8$ と信頼性が十分に高い構造解析に成功した(図 2)。

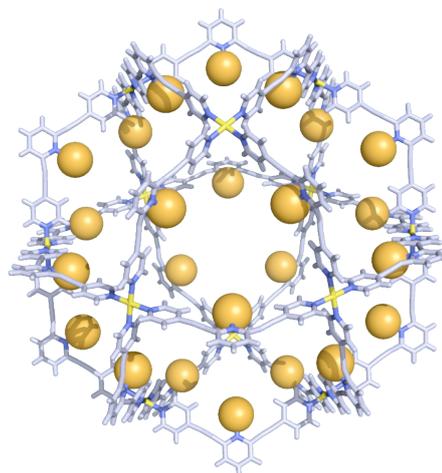


図 2 : 単結晶 X 線構造解析された分子構造。錯体骨格(空色)の内側に向けて配置されたピリジル基の窒素原子(青色)上に、Ag(I)イオンが配位結合を通じて位置することがわかった。

4 まとめ

自己組織化を駆使して、精密な人工カプセル上に金属イオンを配位結合を介して精密に配置することに成功した。放射光 X 線を用いた単結晶構造解析を中心に各種分析法を併用し、その構造を明確に決定できた。

参考文献

[1] Q.-F. Sun, *et al.*, *Science* **2010**, 328, 1144-1147.

[2] S. Sato, *et al.*, *Science* **2006**, 313, 1273-1276.

[3] K. Harris, Q.-F. Sun, S. Sato, and M. Fujita, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 12497-12499.

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