

自己組織化を使って合成した巨大な 有機金属錯体の単結晶構造解析

Single Crystal Structure Analysis of Self-Assembled, Huge Coordination Complexes

佐藤 宗太、藤田 誠・東京大学大学院工学系研究科

自然界においては、ウイルスの殻構造に見られるように自己組織化による巨大で精緻な構造が生み出されている。球状ウイルス殻においては、幾何学的な構造制約により、 $60T$ ($T = 1, 3, 4, 7, 13, 16$)個だけのサブユニット蛋白質が殻構造を形成する。

我々の研究グループでは、自己組織化を使い、巨大な中空錯体を人工的に合成する手法を開発してきている。すなわち、2つのピリジン環を有する折れ曲がった有機分子(配位子, L)と、平面四配位の様式をとる Pd(II)または Pt(II)イオン(M)とを溶媒中で混合すると、中空の M_nL_{2n} 組成の錯体が合成できることを見いだしてきた。この反応においては、全ての配位サイトが結合形成し、熱力学的に最安定な構造として錯体が定量的に得られる。配位結合の角度や本数は厳密に規定されるため、錯体構造は幾何学的に限定され、 M_nL_{2n} ($n = 6, 12, 24, 30, \text{ and } 60$)組成の錯体だけが得られる(図1)。

本研究では、錯体の構造決定をめざし、NMR や質量分析に加えて、放射光X線を用いた単結晶構造解析を行った。例えば、世界最多の72成分からなる $Pd_{24}L_{48}$ 錯体(図2, *Science* 2010)、自己組織化の促進剤を添加して合成を達成した $Pt_{12}L_{24}$ 錯体(*J. Am. Chem. Soc.* 2011)、 $Pd_{12}L_{24}$ 錯体を骨格として配位サイトを追加して構築した $Pd_{18}L_{24}$ 錯体(*Nature Chem.* 2012)、大小2種類の $Pd_{12}L_{24}$ 錯体が二重構造をとる二重球錯体(*Angew. Chem. Int. Ed.* 2011)のX線構造を決定してきた。ごく最近、一分子の蛋白質を内部空間に閉じ込めた $Pd_{12}L_{24}$ 錯体の構造決定も達成した。これらの立体構造決定は、X線回折実験によってはじめて可能であり、高性能な放射光ビームラインなしには得られなかった研究成果である。

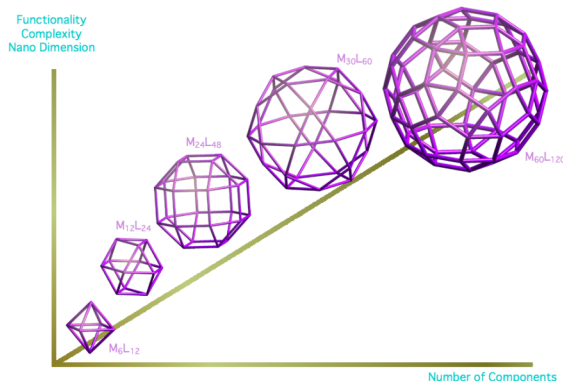


Fig. 1 M_nL_{2n} 組成の球状錯体

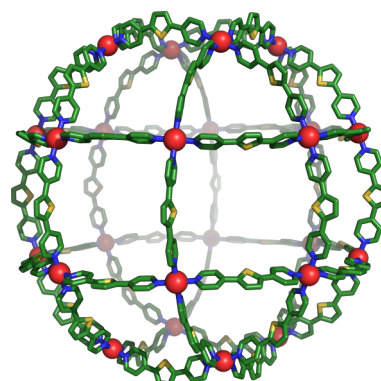


Fig. 2 $M_{24}L_{48}$ 錯体の結晶構造