

# 配位多面体への金属イオン対挿入に基づく

## ナノ空孔制御法の開発

代表研究者 堂本 悠也

東京大学 大学院 工学系研究科 応用化学専攻 助教

### 研究要旨

金属イオン( $M^{n+}$ )と有機配位子(L)の配位結合形成を駆動力とした原子レベルで構造規定された分子構築は近年、共有結合形成だけでは困難な 1~3 次元構造の自在設計と多彩な応用を目指し、盛んに研究されている。一方で、生体内におけるタンパク質や無機材料である金属ナノ粒子などのナノマテリアルと比肩する、直径 5 nm 前後に迫るようなクラスの複雑分子構造を一義的に構築することは依然として挑戦的な課題であり、さらにその多段階変換法については未開拓な面が多い。より複雑な分子秩序の人工形成や複合材料への応用等の観点から、このサイズスケールにおける「合成化学」の発展が一層望まれる。我々は最近、金属-アセチレン  $\pi$  配位に駆動された自己集合を開拓しており、比較的結合力が弱いものの緩やかな方向規定性をもつ  $\pi$  配位が従来よく知られた窒素系ドナーによる配位結合形成と協働することで、 $M_3L_2$  組成のサブユニットが多量化した構造をもつ  $(M_3L_2)_n$  空孔錯体群 ( $M = Cu^I, Ag^I; n = 2, 4, 6, 8$ ) の構築に成功している。一連の錯体群は直径が 2~5 nm、分子量が最大 20,000 に及ぶ空孔性多面体構造を有しており、また多面体が「絡まった」分子構造の 3 次元的な集積により形成されるという特徴を有する。そこで本研究ではさらに、いったん構築した空孔構造の多段階変換手法確立を目的として研究を計画した。検討にあたっては特に、銀イオンの対アニオンがサブユニットの安定化に寄与していることに着目し、アニオン交換（化学刺激）による構造変換をねらった。溶液 NMR（核磁気共鳴）および放射光を用いた X 線結晶構造解析により錯形成条件の詳細な検討を行った結果、アニオン交換により銀…アセチレン  $\pi$  配位の協働作用が窒素ドナーとの二元系から銀…酸素配位も加わった三元協働系へと拡張されることにより、空孔形状が変化した新たな巨大構造への変換が可能となった。また複数種類の変換生成物について X 線構造解析を行うことで、金属-イオン対挿入が絡まった分子構造の一部切断と組み換えを伴う、極めて稀な分子変換の手法としても有望であることが明らかとなってきた。加えて各種炭化水素ゲストとの相互作用を調べたところ、変換による分子認識能の発現が示唆されている。今後はさらに巨大分子の合成化学における多段階変換の手法を拡張、空孔機能の開拓およびナノマテリアルとしての応用展開を進めたい。