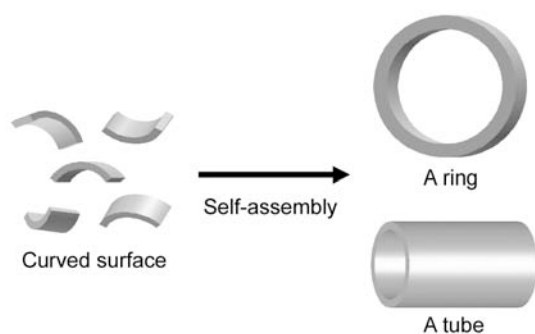


## モリブデン-オキソ 4 核クラスターを内包する 金属ポルフィリンナノチューブの構造と性質

(九大院理) 原田了輔、大川尚士、○小島隆彦

ポルフィリンを構造単位とする自己集積にもとづく超分子ナノ構造の構築は、新しい機能性材料の創成・開発、新しい化学及び物理現象の発現において、興味深い研究対象である。周辺部に多数の置換基を導入したポルフィリン環は、平面性を失い、サドル型のひずみ構造を呈することが知られている。[1] 我々は、そのサドル型に歪んだポルフィリン平面を曲面と見なし、通常の平面型ポルフィリンではなし得ないポルフィリン集積体の構築(Scheme 1)及びそれらの機能・物性発現に関する研究を行っている。



Scheme 1. ポルフィリン曲面の集積による特異なナノ構造の構築。

我々はドデカフェニルポルフィリン( $H_2DPP$ )を配位子とするモリブデン(V)錯体を合成した。その錯体が再結晶過程において自己分解を伴って、新規モリブデン-オキソ 4 核クラスターを包摂した金属ポルフィリンナノチューブを形成することを X 線結晶構造解析により見いだした。これはポルフィリンナノチューブ形成を明らかにした最初の結晶構造である。[2]

錯体 1 のトルエン溶液にメタノールを蒸着させることにより、化合物 2 の緑色結晶を得た。X 線結晶構造解析の結果、錯体 1 のメトキシ配位子はアコ配位子に変化して、 $[Mo(DPP)(O)(H_2O)]^+$  (錯体 2) となっていた (図

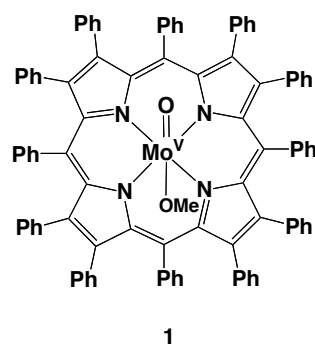


図 1.  $[Mo(DPP)(O)(OMe)]$  の構造。

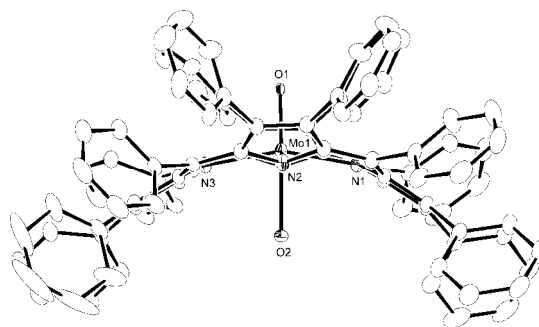


図 2. 錯体 2 の結晶構造。

2)。その構造は、ピロール環が交互に up-down-up-down しているサドル型歪み構造をとっている。さらに錯体 2 が図 3 に示すようなポルフィリンナノチューブを形

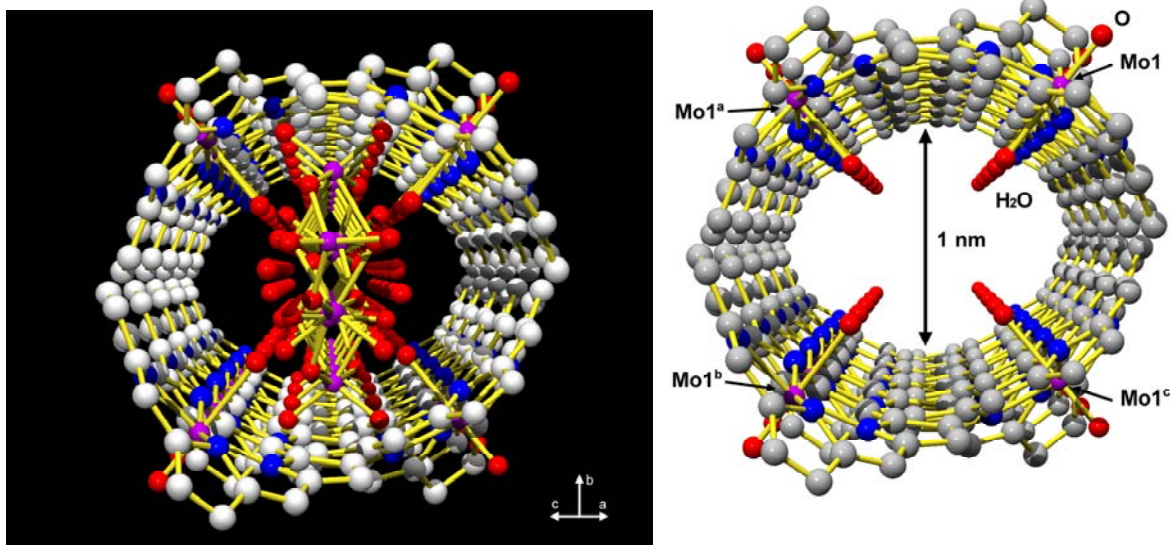


図 3. ポルフィリンナノチューブの結晶構造。周辺フェニル基は削除。紫、Mo; 青、N; 赤、O; 灰色、C。

成していることが明らかとなった。錯体 2 は交互に挿入された周辺フェニル基間の  $\pi-\pi$  相互作用によるチューブ形成を行っている。また錯体 2 はそのアコ（水）配位子をチューブの内部に向けて、疎水性ポルフィリンナノチューブの内空間を親水性場としている。そのチューブの直径は 1-1.4nm であり、その内部に図 4 に示すようなモリブデン(VI)-オキソ 4 核クラスターを包摂していた。ナノチューブ内の親水場において、これらクラスター、水分子、錯体 2 のアコ配位子の間で一次元水素結合ネットワークが形成されていた。一方、これらクラスターは錯体 1 の分解に由来するが、モリブデンイオンの 90% 以上がナノチューブ形成に関与している。我々は、このクラスターがナノチューブ形成のテンプレートとなると同時に、相互の安定化に寄与していると考えている。

#### 参考文献

- [1] C. J. Medforth, J. A. Shelnut et al., *JACS*, **1992**, *114*, 9859-9869.  
 [2] R. Harada, T. Kojima et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 1825-1829.

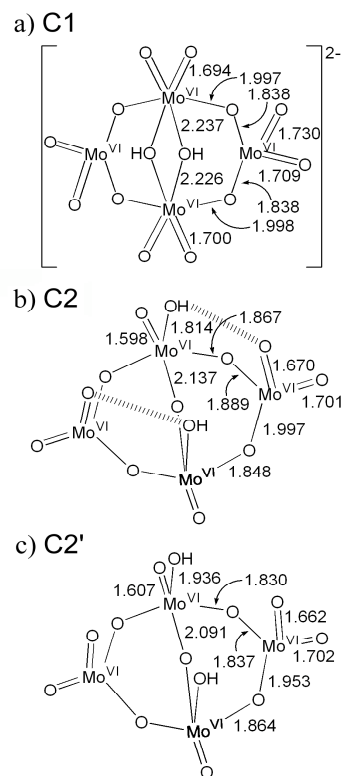


図 4. Mo(VI)-オキソクラスターの構造。