

## $M_nL_{2n}$ 型巨大球状錯体の自己集合における未踏構造探索

(東大院工<sup>1</sup>・分子研<sup>2</sup>) ○原 智章<sup>1</sup>・堂本 悠也<sup>1</sup>・佐藤 宗太<sup>1</sup>・藤田 誠<sup>1,2</sup>

Exploration of Unprecedented  $M_nL_{2n}$  Gigantic Coordination Polyhedra

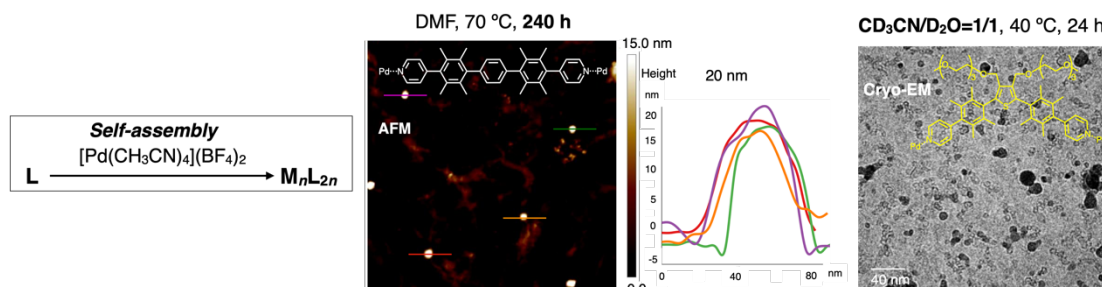
(<sup>1</sup>Graduate School of Engineering, The University of Tokyo; <sup>2</sup>Institute for Molecular Science)

○Tomoaki Hara,<sup>1</sup> Yuya Domoto,<sup>1</sup> Sota Sato,<sup>1</sup> Makoto Fujita<sup>1,2</sup>

Self-assembly of bent bidentate ligands (L) and  $Pd^{2+}$  (M) affords  $M_nL_{2n}$ -type spherical complexes. It has been elucidated that the final structure of  $M_nL_{2n}$  depends on the bent angle and flexibility of the ligands. In this research, we have investigated modification of the core skeleton and spacer of the ligand. As a result of complexation of a benzene-cored ligand **1** and  $Pd^{2+}$  under relatively long heated conditions, the formation of an unprecedented discrete structure (15-20 nm of diameter) was observed by AFM imaging. Additionally, we are investigating application of Cryo-EM techniques, which have been developed mainly for structure determination of large proteins, to structure elucidation of our artificial gigantic assemblies. By introducing hydrophilic chains into a known  $M_{30}L_{60}$  complex, the dispersibility of the complex particles was improved, and a part of the spherical shell of the complex was three-dimensionally modeled.

**Keywords :** Self-assembly; Spherical complex

折れ曲がった二座配位子(L)と二価パラジウムイオン( $M^{2+}$ )の自己集合においては、配位子の折れ曲がり角度  $\theta$  および骨格の柔軟性により、形成される  $M_nL_{2n}$  型球状錯体の組成が規定されることが明らかとなっており、これまでに 4 価の拡張 Goldberg 多面体に属する  $M_{48}L_{96}$  錯体までの構造決定に成功している<sup>1)</sup>。本研究では、配位子の中心骨格およびスペーサーの改変を検討する過程において、 $\theta$  を最大限拡張したベンゼンをコアとする配位子 **1** と  $Pd^{2+}$  との自己集合について長時間観測を行った結果、直径 20 nm に迫るディスクリートの錯体構造が形成されることが AFM により観察された。また、これら未踏巨大錯体の構造解明のため、従来の NMR や X 線回折測定に加えて、タンパク質をターゲットとして急速に発展してきたクライオ電子顕微鏡の観察技術の適用を試みている。既知の  $M_{30}L_{60}$  錯体<sup>2)</sup>に親水性部位を導入した配位子を用いることによって、錯体の分散性が向上し、球状錯体の骨格の一部を 3 次元的にモデル化することができた。



1) M. Fujita et al. *Nature* **2016**, 540, 563-566; 2) M. Fujita et al. *Chem* **2016**, 1, 91-101.