

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2010年9月16日(16.09.2010)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2010/104113 A1

- (51) 国際特許分類:
C07H 15/26 (2006.01) C07F 15/00 (2006.01)
C01B 33/18 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2010/054008
- (22) 国際出願日: 2010年3月10日(10.03.2010)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2009-058194 2009年3月11日(11.03.2009) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 独立行政法人科学技術振興機構 (Japan Science and Technology Agency) [JP/JP]; 〒3320012 埼玉県川口市本町4丁目1番8号 Saitama (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 藤田 誠 (FUJITA Makoto) [JP/JP]; 〒1138656 東京都文京区本郷七丁目3番1号 国立大学法人東京大学内 Tokyo (JP). 佐藤 宗太 (SATO Sota) [JP/JP]; 〒1138656 東京都文京区本郷七丁目3番1号 国立大学法人東京大学内 Tokyo (JP). 鈴木 康介 (SUZUKI Kosuke) [JP/JP]; 〒1138656 東京都文京区本郷七丁目3番1号 国立大学法人東京大学内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 大石 治仁 (OHISHI Haruhito); 〒1010047 東京都千代田区内神田2丁目5番3号児谷ビル1階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: POLYHEDRAL METAL COMPLEX, TRANSITION METAL COMPLEX CONTAINING ULTRAFINE PARTICLES THEREIN, AND PROCESS FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称: 多面体状遷移金属錯体、超微粒子内包遷移金属錯体およびその製造方法

(57) Abstract: Provided is a polyhedral transition metal complex having hollow shells, the hollow shells each comprising $n1$ transition metal atoms ($n1$ is an integer of 6-60) and $2(n1)$ bidentate organic ligands, the bidentate organic ligands having groups of a polyhydroxy compound through linking groups, each hollow shell having been formed so that the groups of a polyhydroxy compound are oriented inward in the hollow shell. Also provided are: a polyhedral transition metal complex containing ultrafine particles therein which is characterized by comprising the polyhedral transition metal complex and ultrafine metal oxide particles held in the hollow shells of the complex; and a process for producing the complex. With the polyhedral transition metal complex, fine metal oxide particles having an even size with a diameter of several nanometers can be efficiently obtained. The polyhedral transition metal complex containing ultrafine particles therein comprises the complex and ultrafine metal oxide particles enclosed in the hollow shells thereof.

(57) 要約: 本発明は、中空の殻を有する多面体状遷移金属錯体であって、前記中空の殻が、 $n1$ 個 ($n1$ は、6~60の整数を表す。)の遷移金属原子と、 $2(n1)$ 個の二座有機配位子とから形成されてなり、前記二座有機配位子が、連結基を介してポリヒドロキシ化合物の基を有するものであり、かつ、前記ポリヒドロキシ化合物の基が中空の殻内部に配向するように形成されている多面体状遷移金属錯体、この多面体状遷移金属錯体の中空の殻内部に金属酸化物超微粒子が収容されていることを特徴とする超微粒子内包多面体状遷移金属錯体、及びその製造方法である。本発明によれば、均一な大きさからなる数ナノメートル径の金属酸化物微粒子を効率よく得ることができる多面体状遷移金属錯体、この錯体の中空の殻内に金属酸化物の超微粒子が内包されてなる超微粒子内包多面体状遷移金属錯体、及びその製造方法が提供される。



WO 2010/104113 A1

明 細 書

発明の名称：

多面体状遷移金属錯体、超微粒子内包遷移金属錯体およびその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、遷移金属原子と、連結基を介してポリヒドロキシ化合物を有する二座有機配位子とから形成される多面体状遷移金属錯体、該多面体状遷移金属錯体の中空の殻内に、金属酸化物の超微粒子が内包されてなる超微粒子内包遷移金属錯体、及びその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 従来、分子が形成する孤立三次元空間に、他の分子や原子（イオン）を閉じ込めると、これらの分子や原子（イオン）が特異な挙動を示すことが知られている。そして、このような現象を利用して、反応性、膜透過性等を改善する試みが行われている。

[0003] 本発明者等も、これまでに、分子内に孤立三次元空間を有する中空金属錯体を効率よく製造する方法を確立し、この中空金属錯体を利用する技術を発展させてきた（非特許文献1、特許文献1～5等）。

[0004] 本発明に関連して、非特許文献2には、ポリサッカライドが、テトラ（2-ヒドロキシエトキシ）シラン（THEOS）などのケイ素アルコキシドの重縮合反応（ゾルーゲルポリメリゼーション）の触媒となることが記載されている。また、非特許文献3には、ある種の糖化合物をテンプレートとする、テトラエトキシシラン（TEOS）のゾルーゲル反応により、蓮状構造を有するシリカ（lotus-shaped silica structure）が得られることが記載されている。

先行技術文献

特許文献

- [0005] 特許文献1：特開2000-86682号公報
特許文献2：特開2000-86683号公報

特許文献3：特開2003-55271号公報

特許文献4：特開2005-75751号公報

特許文献5：特開2005-255545号公報

非特許文献

[0006] 非特許文献1：J. Am. Chem. Soc., 117, 4175 (1995)

非特許文献2：Langmuir, 2004, 20(10), 3882-3887

非特許文献3：Chem. Commun., 2000, 2343-2344

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] シリカ微粒子などの金属酸化物微粒子は、研磨剤やコーティング剤、触媒担体など様々な用途に利用されている。しかしながら、均一な大きさからなる数ナノメートル径の粒子を製造することは困難であった。

そこで、本発明は、均一な大きさからなる数ナノメートル径の金属酸化物微粒子を効率よく得ることができる多面体状遷移金属錯体、この錯体の中空の殻内に金属酸化物の超微粒子が内包されてなる超微粒子内包遷移金属錯体、及びその製造方法を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明者らは、2-[2, 6-ビス(4-ピリジルエチニル)フェノキシ]エチル 2, 3, 4, 6-テトラ-O-アセチル-D-グルコピラノサイド等を合成し、これらを二座有機配位子とする多面体状遷移金属錯体の合成に成功した。また、得られた多面体状遷移金属錯体に、テトラメトキシシランなどの金属アルコキシドを添加すると、金属アルコキシドが中空の殻内に取り込まれ、該殻内において、金属アルコキシドの重縮合反応が進行して、金属酸化物の超微粒子を内包する錯体（超微粒子内包遷移金属錯体）が効率よく得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0009] かくして本発明の第1によれば、(i) ~ (v i i i) の多面体状遷移金属錯体が提供される。

(i) 中空の殻を有する多面体状遷移金属錯体であって、前記中空の殻が、 n_1 個 (n_1 は、6 ~ 60の整数を表す。) の遷移金属原子と、 $2(n_1)$ 個の二座有機配位子とから形成されてなり、前記二座有機配位子が、連結基を介してポリヒドロキシ化合物の基を有するものであり、かつ、前記ポリヒドロキシ化合物の基が中空の殻内部に配向するように形成されている多面体状遷移金属錯体。

(i i) 中空の殻を有する多面体状遷移金属錯体であって、前記中空の殻が、 n_2 個 (n_2 は、6、12、24、30又は60である。) の遷移金属原子と、 $2(n_2)$ 個の二座有機配位子とから形成されてなり、前記二座有機配位子が、連結基を介してポリヒドロキシ化合物の基を有するものであり、かつ、前記ポリヒドロキシ化合物の基が中空の殻内部に配向するように形成されている多面体状遷移金属錯体。

[0010] (i i i) 遷移金属化合物 (M') と、連結基を介してポリヒドロキシ化合物の基を有する二座有機配位子 (L) とから、前記ポリヒドロキシ化合物の基が中空の殻内部に配向するように自己組織的に形成されてなる、式： $M_{n_1} L_{2(n_1)}$ (M は遷移金属原子を表し、 n_1 は、6 ~ 60の整数であり、 M 同士、 L 同士は、それぞれ同一であっても、相異なっても良い。) で表される化合物である (i) に記載の多面体状遷移金属錯体。

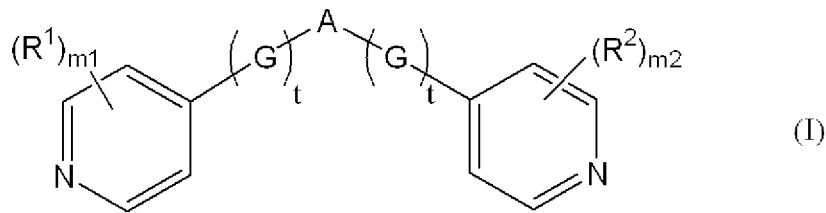
(i v) 遷移金属化合物 (M') と、連結基を介してポリヒドロキシ化合物の基を有する二座有機配位子 (L) とから、前記ポリヒドロキシ化合物の基が中空の殻内部に配向するように自己組織的に形成されてなる、式： $M_{n_2} L_{2(n_2)}$ (M は遷移金属原子を表し、 n_2 は、6、12、24、30又は60であり、 M 同士、 L 同士は、それぞれ同一であっても、相異なっても良い。) で表される (i i) に記載の多面体状遷移金属錯体。

[0011] (v) ポリヒドロキシ化合物がグルコースである (i) ~ (i v) のいずれかに記載の多面体状遷移金属錯体。

(v i) 多面体状遷移金属錯体を構成する遷移金属原子が、Ti、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ru、Rh、Pd、Cd、Os、Ir及びPtからなる群から選ばれる一種であることを特徴とする(i)～(v)のいずれかに記載の多面体状遷移金属錯体。

(v i i) 前記二座有機配位子が、式(I)

[0012] [化1]

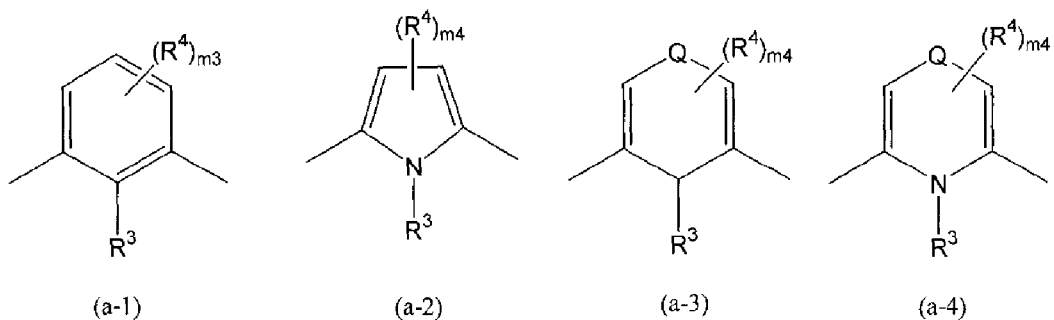


[0013] [式中、R¹、R²はそれぞれ独立して、ハロゲン原子、置換されていても良いアルキル基、置換されていても良いアルコキシル基、シアノ基又はニトロ基を表す。

m₁、m₂はそれぞれ独立して、0～4の整数を表す。m₁、m₂が2以上のとき、R¹同士、R²同士はそれぞれ同一であっても、相異なっても良い。

Aは、下記式(a-1)～(a-4)

[0014] [化2]



[0015] [R³は、末端にポリヒドロキシ化合物が結合した置換基を表す。

R⁴は、ハロゲン原子、置換されていても良いアルキル基、置換されていても良いアルコキシル基、シアノ基又はニトロ基を表す。

m₃は0～3の整数を表し、m₄は0～2の整数を表す。m₃が2以上、

m_4 が2のとき、複数個の R^4 は同一であっても、相異なっても良い。

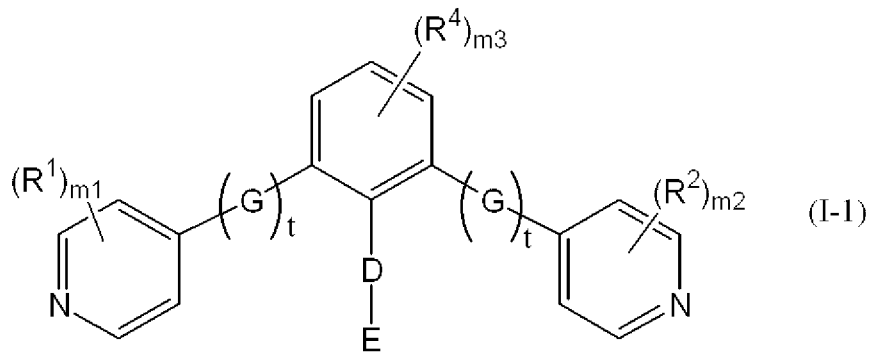
Qは、 $-N_{r_1}-$ (r_1 は、水素原子、アルキル基、アリール基若しくはアシル基を表す。)、 $-O-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-S-$ 、又は $-SO_2-$ を表す。) で表される基を示し、

Gは、エチニレン基又はp-フェニレン基を表し、 t は0~6の整数を表す。 t が2以上のとき、複数のG同士は同一であっても相異なってもよい。}

で示される化合物である、(i) ~ (vi) のいずれかに記載の多面体状遷移金属錯体。

(vii) 前記二座有機配位子が、式 (I-1)

[0016] [化3]

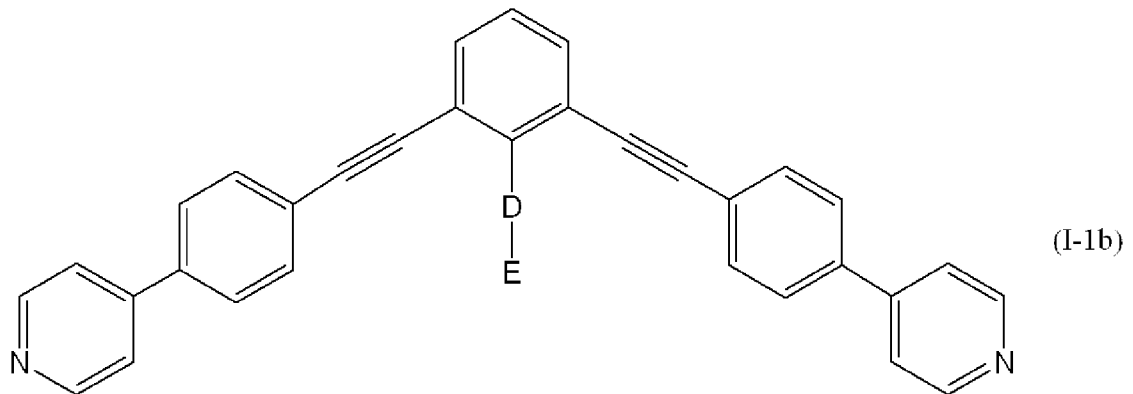
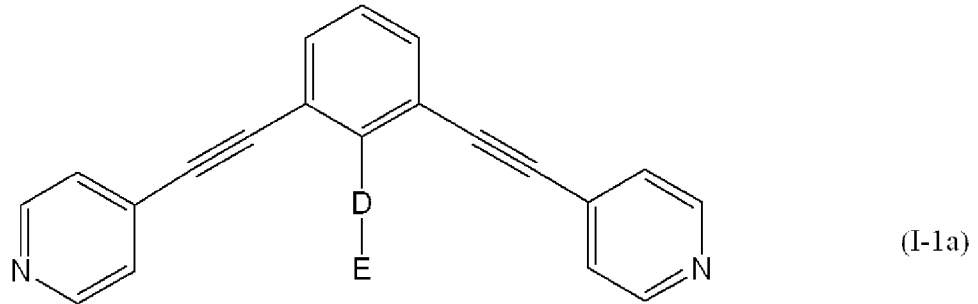


[0017] (式中、G、 t 、 R^1 、 R^2 、 R^4 、 m_1 、 m_2 及び m_3 は前記と同じ意味を表す。Dは連結基を表し、Eはポリヒドロキシ化合物の基を表す。) で示される化合物である、(i) ~ (vi) のいずれかに記載の多面体状遷移金属錯体。

(ix) 前記二座有機配位子が、式 (I-1 a)、式 (I-1 b)

[0018]

[化4]



[0019] (式中、D、Eは前記と同じ意味を表す。)で示される化合物である(v i i)に記載の多面体状遷移金属錯体。

(x) (i) ~ (i x)に記載の多面体状遷移金属錯体の中空の殻内部に、金属酸化物の超微粒子が内包されていることを特徴とする超微粒子内包遷移金属錯体。

(x i) 前記金属酸化物が、ケイ素、チタン、ジルコニウム、アルミニウム、またはホウ素の酸化物であることを特徴とする、(x)に記載の超微粒子内包遷移金属錯体。

[0020] (x i i) 前記金属酸化物の(重量平均分子量) / (数平均分子量)の値が1 ~ 1.05であることを特徴とする(x)又は(x i)に記載の超微粒子内包遷移金属錯体。

(x i i i) (x) ~ (x i i)のいずれかに記載の超微粒子内包遷移金属錯体の製造方法であって、前記多面体状遷移金属錯体の溶媒溶液に、所定量の金属アルコキシドを添加する工程を有することを特徴とする超微粒子内包遷移金属錯体の製造方法。

(x i v) 金属アルコキシドが、式： $(R^5)_a M^1 (OR^6)_b$ （式中、 M^1 はケイ素原子、チタン原子、ジルコニウム原子、アルミニウム原子、又はホウ素原子を表し、 R^5 は炭素数1～6のアルキル基を表し、 R^6 は炭素数1～6のアルコキシ基で置換されていてもよい炭素数1～6のアルキル基を表し、 a は0、1又は2を表し、 b は2、3又は4を表し、 $a + b$ は M^1 の原子価を表す。）で示される化合物である(x i i i)に記載の超微粒子内包遷移金属錯体の製造方法。

[0021] (x v) 金属アルコキシドを、多面体状遷移金属錯体1モルに対して、72～500倍モル添加することを特徴とする(x i i i)又は(x i v)に記載の超微粒子内包遷移金属錯体の製造方法。

(x v i) 金属アルコキシドの添加量を変化させることにより、内包される金属酸化物超微粒子の分子量を制御することを特徴とする(x i i i)～(x v)のいずれかに記載の超微粒子内包遷移金属錯体の製造方法。

発明の効果

[0022] 本発明の第1によれば、遷移金属原子と、連結基を介してポリヒドロキシ化合物を有する二座有機配位子とから形成される多面体状構造内部に、粒子径がナノメートルスケールの均一な金属酸化物微粒子を効率よく形成できる多面体状遷移金属錯体が提供される。

本発明の第2によれば、多面体状構造内部に、粒子径がナノメートルスケールの均一な金属酸化物微粒子が内包された超微粒子内包多面体状遷移金属錯体が提供される。

本発明の第3によれば、困難なステップを要することなく、多面体状構造内部に、粒子径がナノメートルスケールの均一な金属酸化物微粒子が内包された超微粒子内包多面体状遷移金属錯体を効率よく製造することができる。

本発明の第3によれば、添加する金属アルコキシドの量を変えることによって、合成される金属酸化物微粒子の大きさ（分子量）を制御することができる。また、用いる多面体状遷移金属錯体を形成する二座配位子の大きさによっても、合成される金属酸化物微粒子の大きさ（分子量）を制御すること

ができる。

図面の簡単な説明

[0023] [図1]配位子であるグルコピラノサイド(1)(上)と、多面体状錯体(2a)(下)の $^1\text{H-NMR}$ スペクトル(500MHz, 300K, DMSO-d_6)図である。

[図2]多面体状錯体(2a)にTEMOSを、多面体状錯体(2a)に対して96当量添加した後の $^1\text{H-NMR}$ スペクトルの時間変化(500MHz, 300K, $\text{DMSO-d}_6 : \text{CDCl}_3 = 1 : 9$)を示す図である。

[図3]多面体状錯体(2a)にTMOSを、多面体状錯体(2a)に対して、72当量、96当量、144当量、192当量、384当量添加し、10日間経過した後の $^1\text{H-NMR}$ スペクトル(500MHz, 300K, $\text{DMSO-d}_6 : \text{CDCl}_3 = 1 : 9$)を示す図である。

[図4]多面体状錯体(2a)に対して、96当量のTMOSを添加して得られたシリカナノ粒子を内包した多面体状錯体の原子間力顕微鏡像を示す図である。

[図5]多面体状錯体(2a)に対して、72当量のTMOSを添加して得られたシリカナノ粒子を内包した多面体状錯体のCSI-MSスペクトル図である。

[図6]多面体状錯体(2a)に対して、96当量のTMOSを添加して得られたシリカナノ粒子を内包した多面体状錯体のCSI-MSスペクトル図である。

[図7]多面体状錯体(2a)に対して、192当量のTMOSを添加して得られたシリカナノ粒子を内包した多面体状錯体のCSI-MSスペクトル図である。

[図8]多面体状錯体(2a)に対して、TMOSを、それぞれ65、85、130、170当量添加して得られたシリカナノ粒子内包錯体のLDI-MSスペクトル図である。

[図9]多面体状錯体(2a)と $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$ の反応後の $^1\text{H-NMR}$ スペ

クトル（500MHz，300K，DMSO-d₆）図である。

[図10]実施例8のシリカナノ粒子内包錯体形成過程の¹H-NMRスペクトル図である。

[図11]多面体状錯体（2b）に対して、TMOSを添加して得られたシリカナノ粒子内包錯体のLDI-MSスペクトル図である。

[図12]シリカナノ粒子内包錯体のTEM（透過型電子顕微鏡）観察図及びEDS（エネルギー分散X線分光）スペクトル図である。

発明を実施するための形態

[0024] 以下、本発明を詳細に説明する。

1) 多面体状遷移金属錯体

本発明の多面体状遷移金属錯体は、中空の殻を有する多面体状の遷移金属錯体であって、前記中空の殻が、 n_1 個（ n_1 は、6～60の整数を表す。）の遷移金属原子と、 $2(n_1)$ 個の二座有機配位子とから形成されてなり、前記二座有機配位子が、連結基を介してポリヒドロキシ化合物の基を有するものであり、かつ、前記ポリヒドロキシ化合物の基が中空の殻内部に配向するように形成されていることを特徴とする。

[0025] 本発明の多面体状遷移金属錯体においては、自己組織化が容易に進行することから、前記 n_1 が n_2 （ n_2 は、6、12、24、30又は60である）であるのが好ましく、6又は12であるのがより好ましく、12であるのが特に好ましい。

[0026] 本発明の多面体状遷移金属錯体は、遷移金属イオンと、末端にポリヒドロキシ化合物の基をもつ連結基を有する二座有機配位子との配位結合を利用した自己組織化により形成されるものである。配位結合は適度な結合力があり方向性が明確に規定されているため、精密に構造が制御された分子集合体を自発的かつ定量的に構築することが可能である。また、金属の種類や酸化数に応じて配位数や結合角を制御することができるため、多様な配位結合性の構造体とすることができる。

[0027] 本発明の多面体状遷移金属錯体としては、遷移金属化合物（M'）と、末

端にポリヒドロキシ化合物の基をもつ連結基を有する二座有機配位子（L）（以下、単に「二座有機配位子（L）」ということがある。）とから、前記置換基が中空の殻内部に配向するように自己組織的に形成されてなる、式： $M_{n1}L_{2n1}$ （Mは遷移金属原子を表し、 $n1$ 、Lは前記と同じ意味を表す。）で示されるものが好ましく、遷移金属化合物（M'）と二座有機配位子（L）とから、前記連結基が中空の殻内部に配向するように自己組織的に形成されてなる、式： $M_{n2}L_{2n2}$ （M、L及び $n2$ は前記と同じ意味を表す。）で示されるものがより好ましい。ここで、M同士、L同士は、それぞれ同一であっても相異なってもよいが、同一であるのが好ましい。

[0028] 本発明の多面体状遷移金属錯体の中空の殻の大きさは、特に制限されないが、直径が3～15 nmであるのが好ましい。多面体状遷移金属錯体の中空の殻の大きさは、用いる2座有機配位子（L）の大きさ（長さ）に依存する。

[0029] 本発明の多面体状遷移金属錯体を構成する遷移金属原子（M）としては、特に制限されないが、Ti、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ru、Rh、Pd、Cd、Os、Ir及びPtからなる群から選ばれる一種であることが好ましく、平面4配位の錯体を容易に形成し得ることから、Ru、Rh、Pd、Os、Ir、Pt等の白金族原子が好ましく、Ru、Pd、Ptがより好ましく、Pdが特に好ましい。

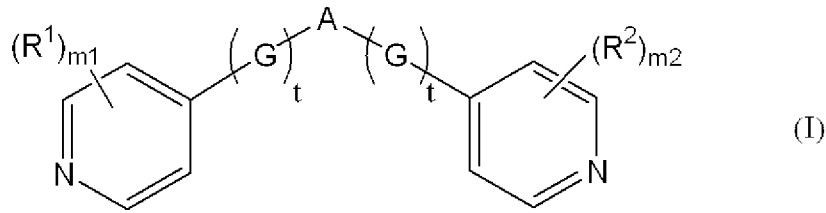
遷移金属原子の価数は、通常0～4価、好ましくは2価であり、配位数は、通常4～6、好ましくは4である。

[0030] 本発明の多面体状遷移金属錯体を形成する二座有機配位子（L）は、末端にポリヒドロキシ化合物の基を有し、かつ、前記ポリヒドロキシ化合物の基が中空の殻内部に配向するように遷移金属原子と自己組織的に多面体状遷移金属錯体を形成できるものであれば特に制限されないが、下記に示す式（I）で表される化合物が好ましい。

式（I）で表される化合物は、Aを中心に、末端にピリジル基を有する二本の腕部を有し、平面性を保ちつつ、両端のピリジル基の間に空間をもった

構造を有する。

[0031] [化5]

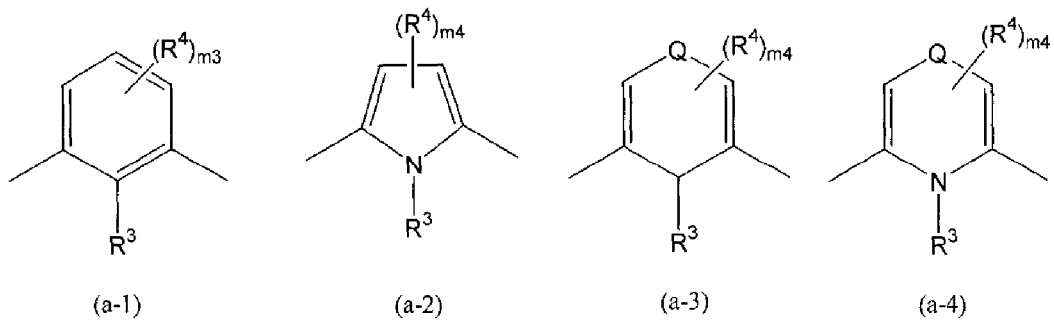


[0032] 式中、 R^1 、 R^2 はそれぞれ独立して、ハロゲン原子、置換されていても良いアルキル基、置換されていても良いアルコキシル基、シアノ基又はニトロ基を表す。

m_1 、 m_2 はそれぞれ独立して、0～4の整数を表す。 m_1 、 m_2 が2以上のとき、 R^1 同士、 R^2 同士はそれぞれ同一であっても、相異なっても良い。

Aは、下記式(a-1)～(a-4)で表される化合物の基のいずれかを表す。

[0033] [化6]



[0034] 式中、 R^3 は末端にポリヒドロキシ化合物が結合した置換基を表す。具体的には、後述する式：-D-Eで表される基である。

[0035] R^4 は、ハロゲン原子、置換されていても良いアルキル基、置換されていても良いアルコキシル基、シアノ基又はニトロ基を表す。

m_3 は0～3の整数を表し、 m_4 は0～2の整数を表す。 m_3 が2以上、 m_4 が2のとき、複数個の R^4 は同一であっても、相異なっても良い。

[0036] R^1 、 R^2 、 R^4 のハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子

などが挙げられる。

R^1 、 R^2 、 R^4 の、置換されていても良いアルキル基のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、 t -ブチル基、 n -ペンチル基、 n -ヘキシル基、 n -アセチル基、 n -ノニル基、 n -デシル基などの炭素数1~20のアルキル基が挙げられる。

また、 R^1 、 R^2 、 R^4 の、置換されていても良いアルキル基の置換基としては、ハロゲン原子、アルコキシル基、置換基を有していても良いフェニル基などが挙げられる。

[0037] R^1 、 R^2 、 R^4 の、置換されていても良いアルコキシル基のアルコキシル基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基、 t -ブトキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基などの炭素数1~20のアルコキシル基が挙げられる。

また、 R^1 、 R^2 、 R^4 の、置換されていても良いアルコキシル基の置換基としては、ハロゲン原子、置換基を有していても良いフェニル基などが挙げられる。

[0038] Q は、 $-N_{r-1}-$ ($r-1$ は、水素原子、アルキル基、アリール基、若しくはアシル基を表す。)、 $-O-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-S-$ 、又は $-SO_2-$ を表す。

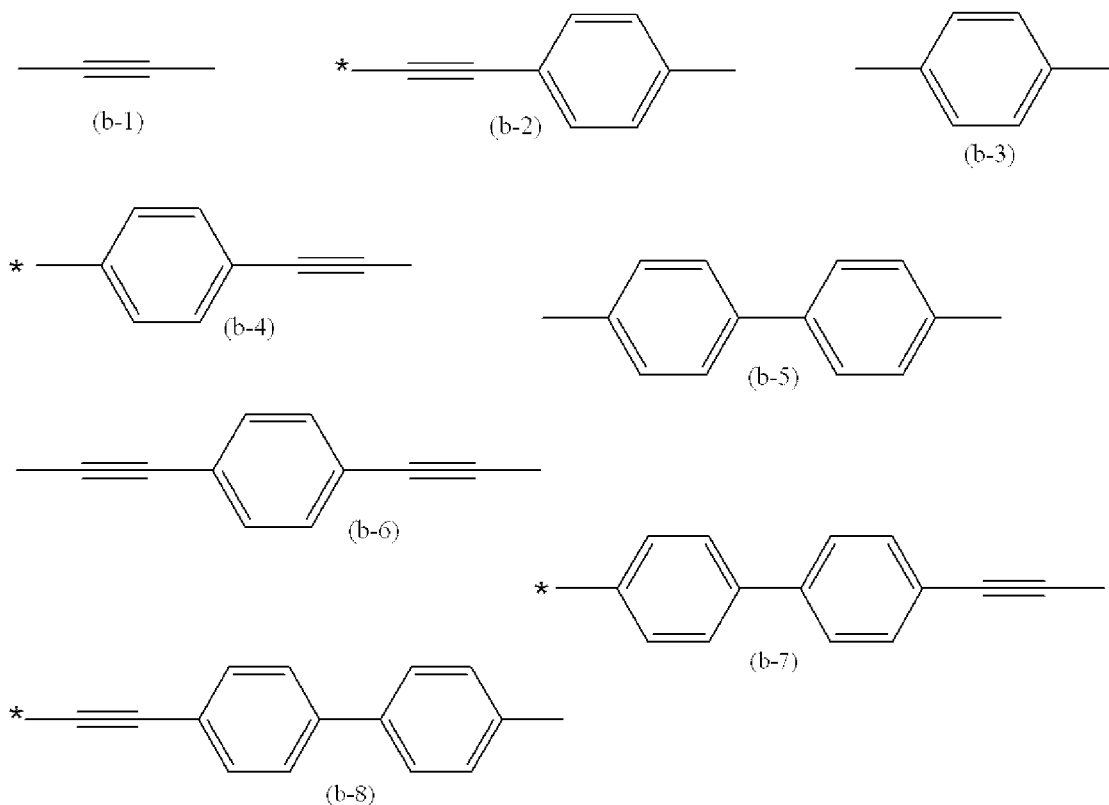
$r-1$ のアルキル基としては、メチル基、エチル基などが、アリール基としては、フェニル基、 p -メチルフェニル基などが、アシル基としては、アセチル基、ベンゾイル基などがそれぞれ挙げられる。

G は、エチニレン基又は p -フェニレン基を表し、 t は0~6の整数を表す。 t が2以上のとき、複数の G 同士は同一であっても相異なってもよい。また、 G の p -フェニレン基は、任意の位置に置換基を有していてもよい。

[0039] (G) t で表される基としては、特に限定されないが、例えば、下記式 ($b-1$) ~ ($b-8$) 等が挙げられる。式中、*はAとの連結位置を示す。

[0040]

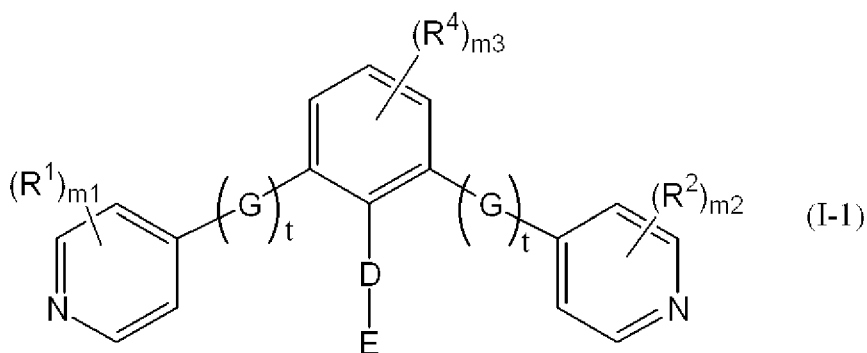
[化7]



[0041] これらの中でも、本発明の多面体状遷移金属錯体を容易に製造できる観点から、式 (b-1)、(b-2) で表される基が好ましい。

[0042] 本発明に用いる二座有機配位子 (L) としては、下記式 (I-1) で表される化合物であるのがより好ましい。

[0043] [化8]



[0044] ここで、G、t、R¹、R²、R⁴、m₁、m₂ 及び m₃ は前記と同じ意味を表し、D は連結基を表し、E はポリヒドロキシ化合物の基を表す。

D の連結基としては、 ---O--- 、 ---C(=O)--- 、式： $\text{---(CH}_2\text{)}_s\text{---}$ で表

される基、及びこれらの組み合わせからなる基が挙げられる。なかでも、入手容易性の観点から、式： $-O-(CH_2)_s-$ で表される基が好ましい。式中、 s は1～20の整数を表し、1～10が好ましい。

[0045] Eはポリヒドロキシ化合物の基を表す。

ポリヒドロキシ化合物は、分子内に水酸基を2つ以上有する化合物である。例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、テトラメチレングリコールなどのグリコール類；ジグリセリン、トリグリセリン、分子内に4以上のグリセリン単位を有するポリグリセリンなどのグリセリン系化合物；イノシトール、ラクトース、サッカロース、グルコース、フルクトース、キシリトール、マンニトール、マルチトール、ソルビトール、ペンタエリスリトールなどの糖類；及びこれらの化合物の誘導体；が挙げられる。

[0046] これらの化合物の誘導体としては、グリコール類、グリセリン系化合物、糖類の有する水素原子の一部又は全部が、アルキル基、置換基を有していてもよいフェニル基、アシル基で置換された化合物が挙げられる。

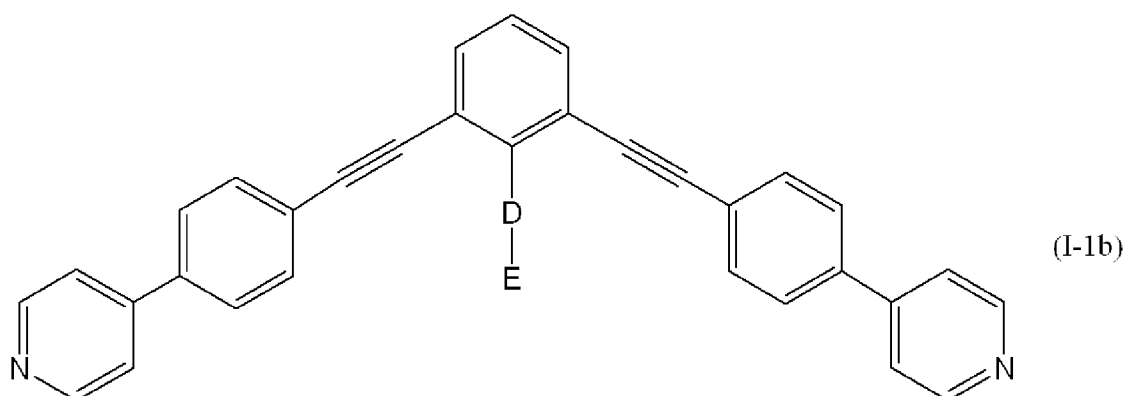
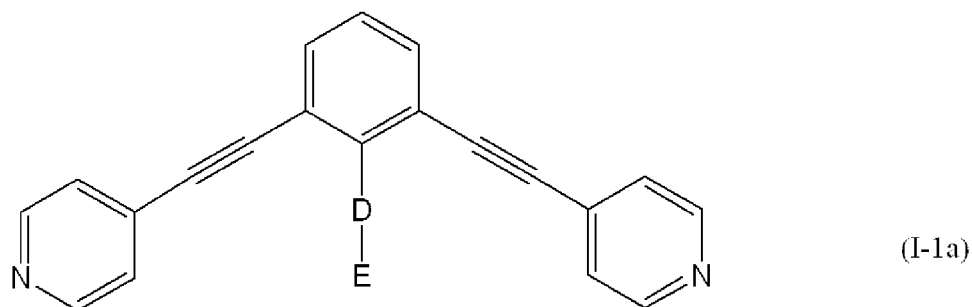
これらの中でも、ポリヒドロキシ化合物としては、グルコース及びグルコース誘導体が好ましい。

[0047] ポリヒドロキシ化合物の基は、ポリヒドロキシ化合物から水素原子が除かれて連結基と結合するものであれば、特に限定されない。例えば、ポリヒドロキシ化合物の有する水酸基（ $-OH$ ）の一つが $-O-$ となって、連結基と結合するものが挙げられる。

[0048] 本発明においては、式（I-1）で表される化合物の中でも、 m_1 、 m_2 、 m_3 が0である化合物がさらに好ましく、下記式（I-1a）、式（I-1b）で表される化合物が特に好ましい。式中、D、Eは前記と同じ意味を表す。

[0049]

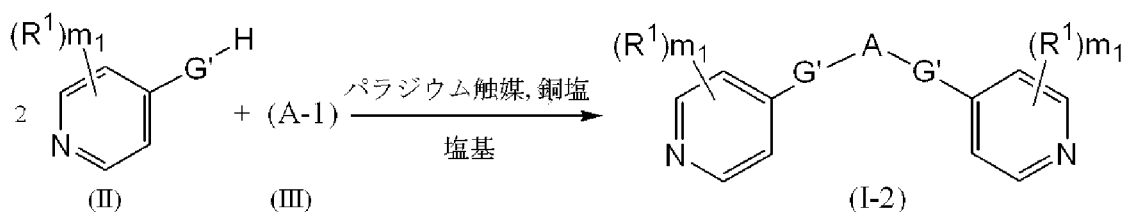
[化9]



[0050] 二座有機配位子（L）は、公知の合成法を適用することにより製造することができる。

例えば、前記式（I）で表される化合物のうち、下記式（I-2）で表される化合物は、以下に示すように、文献公知の方法（K. Sonogashira, Y. Tohda, N. Hagihara, *Tetrahedron Lett.*, 1975, 4467; J. F. Nguenfack, V. Bollitt, D. Sinou, *Tetrahedron Lett.*, 1996, 31, 5527）に従い、製造することができる。

[0051] [化10]



[0052] 式中、A、R¹、及びm₁は前記と同じ意味を表す。G'は、前記式（b-1）、（b-2）、（b-6）、（b-8）で表される基等の、エチニル基

(アセチレン基)部分がAと結合して生成する基を表す。

(A-1)は、式： $X-A-X$ で表される化合物を表す。

Xは塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などのハロゲン原子を表す。

[0053] すなわち、式(I-2)で表される化合物は、適当な溶媒中、塩基、Pd($PhCN$)₂Cl₂/P(*t*-Bu)₃、Pd(PPh₃)₄等のパラジウム触媒、及びヨウ化第1銅などの銅塩の存在下に、式(II)で示される化合物(又はその塩)と、式(III)で表される化合物とを反応させることにより得ることができる。

[0054] なお、上記反応は、2つの式(II)で示される化合物(又はその塩)を一挙に反応させて、2つの同じ基を有する化合物を製造する例である。相異なる基を有する化合物は、対応する式(II)で示される化合物(又はその塩)を、同様な反応条件で、段階的に反応させることにより得ることができる。

[0055] ここで用いる塩基としては、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジイソプロピルアミン、トリエチルアミン、ジイソプロピルエチルアミンなどのアミン類が挙げられる。

[0056] 用いる溶媒としては、1,4-ジオキサン、ジイソプロピルエーテル、テトラヒドロフラン(THF)、1,3-ジメトキシエタン等のエーテル類；ジメチルホルムアミド等のアミド類；ジメチルスルホキシド等のスルホキシド類；アセトニトリル等のニトリル類；等が挙げられる。

反応温度は、通常、0℃から溶媒の沸点までの温度範囲、好ましくは10℃~70℃であり、反応時間は、反応規模等にもよるが、通常、数分から数十時間である。

[0057] また、前記式(I)で表される化合物のうち、G'が、化学的単結合の場合、及び、式(b-3)、(b-4)、(b-5)、(b-7)で表される基等のフェニル基とAが結合する基である化合物は、文献公知の方法(例えば、下記の文献に記載されている、鈴木・宮浦カップリング反応や、Stilleクロスカップリング反応)により製造することができる。

[0058] ・上記カップリング反応を総説した書籍：

”Metal-Catalyzed Cross-Coupling Reactions”, Armin de Meijere, Francois Diederich, Wiley-VCH

・上記カップリング反応を総説した論文：

”Palladium-Catalyzed Cross-Coupling Reactions in Total Synthesis” K. C. Nicolaou, Paul G. Bulger, David Sarlah, Angew. Chem. Int. Ed., 2005, 44, 4442-4489

・上記カップリング反応を使った配位子合成の論文：

”Fluorous Nanodroplets Structurally Confined in an Organopalladium Sphere” S. Sato, J. Iida, K. Suzuki, M. Kawano, T. Ozeki, and M. Fujita, Science., 2006, 313, 1273-1276.

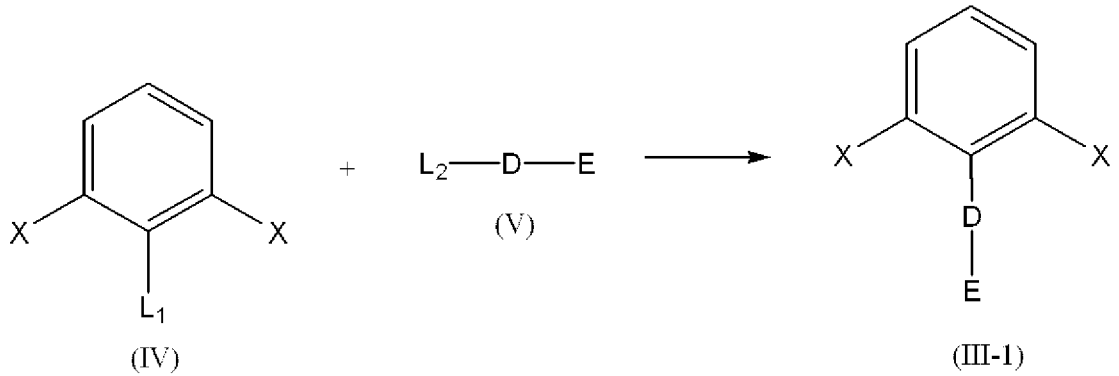
・”24-Fold Endohedral Functionalization of a Self-assembled M₁₂L₂₄ Coordination Nanoball” M. Tominaga, K. Suzuki, T. Murase, and M. Fujita, J. Am. Chem. Soc., 2005, 127, 11950-11951.

[0059] 式(II)で示される化合物(又はその塩)は、公知の方法で製造することができるが、市販品をそのまま用いることもできる。

[0060] また、式(III)で表される化合物は、例えば、下記の製造法により合成することができる。

[0061]

[化11]



[0062] 式中、D、E及びXは前記と同じ意味を表す。L₁、L₂は、下記表に示す脱離基を表す。L₁及びL₂の組合せの例を下記に示す。表中、式：-Y₁-D'-は、式：-D-を表す。表中、Rはメチル基、エチル基、フェニル基等の炭化水素基を表す。

[0063] [表1]

-Y ₁ -D'-	L ₁	L ₂
-O-D'-	OH	ハロゲン原子, OH, OSO ₂ R
-C(=O)-O-D'-	COOH, COCl	OH
-C(=O)-D'-	COCl	活性水素原子
-O-C(=O)-D'-	OH	COOH, COCl

[0064] 式(IV)で表される化合物と、式(V)で表される化合物とを反応させる方法としては、-O-、-C(=O)-O-、-C(=O)-、-O-C(=O)-等の種々の化学結合を形成する公知の方法(例えば、サンドラー・カロ官能基別有機化合物合成法 [I]、[II] 廣川書店、1976年発行参照)等を採用することができる。

[0065] 例えば、L₁がOHである式(IV)で表される化合物と、L₂がハロゲン原子である式(V)で表される化合物とを、塩基存在下で反応させることにより、Y₁が酸素原子である式(III-1)で表される化合物を得ることができる。

- [0066] 用いる塩基としては、炭酸水素ナトリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、水酸化ナトリウム、水素化ナトリウム等の無機塩基類；トリエチルアミン、ピリジン、1, 8-ジアザビシクロ [5. 4. 0] -7-ウンデセン (DBU) 等のアミン類；カリウム *t*-ブトキシド、ナトリウムメトキシド等の金属アルコキシド類；等が挙げられる。
- [0067] この反応は、溶媒中で行うのが好ましい。用いる溶媒としては、反応に不活性な溶媒であれば、特に限定されない。例えば、ジエチルエーテル、THF、1, 4-ジオキサン等のエーテル類；ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類；ジクロロメタン、クロロホルム、1, 2-ジクロロエタン等のハロゲン化炭化水素類；アセトニトリル等のニトリル類；ジメチルホルムアミド (DMF) 等のアミド類；ジメチルスルホキシド (DMSO) 等のスルホキシド類；ピリジン等の芳香族アミン類；等が挙げられる。
- [0068] この反応は、-15°Cから用いる溶媒の沸点までの温度範囲で円滑に進行する。反応時間は反応規模等にもよるが、数分から50時間である。
- [0069] 式 (V) で表される化合物の多くは公知物質であり、公知の製造方法により製造することができる。
- [0070] 本発明に用いる遷移金属化合物 (M') は、二座有機配位子 (L) と自己組織的に多面体状遷移金属錯体を形成できるものであれば、特に制限されないが、二価の遷移金属化合物が特に好ましい。
- [0071] 遷移金属化合物 (M') として具体的には、遷移金属の、ハロゲン化物、硝酸塩、塩酸塩、硫酸塩、酢酸塩、メタンスルホン酸塩、トリフルオロメタンスルホン酸塩、*p*-トルエンスルホン酸塩、テトラフルオロボレート (BF₄) などが挙げられる。また、遷移金属化合物 (M') は、エチレンジアミン、アセトニトリル、トリフェニルホスフィンなどの中性の配位子を有していてもよい。これらの中でも、効率よく、目的とする多面体状遷移金属錯体が得られることから、遷移金属の、硝酸塩、トリフルオロメタンスルホン酸塩が好ましい。
- [0072] 遷移金属化合物 (M') と二座有機配位子 (L) との使用割合は、目的と

する多面体状遷移金属錯体の組成などに応じて適宜設定することができる。
例えば、前述した、式： $M_{1.2}L_{2.4}$ の組成をもつ遷移金属錯体を得たい場合には、遷移金属化合物（ M' ）1モルに対し、二座有機配位子（ L ）を2～3モルの割合で反応させればよい。

[0073] 遷移金属化合物（ M' ）と二座有機配位子（ L ）との反応は、適当な溶媒中で行うことができる。

用いる溶媒としては、アセトニトリルなどのニトリル類；ジメチルスルホキシド（DMSO）などのスルホキシド類； N,N -ジメチルホルムアミドなどのアミド類；ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、1,2-ジメトキシエタン、1,4-ジオキサンなどのエーテル類；ジクロロメタン、クロロホルムなどのハロゲン化炭化水素類；ペンタン、ヘキサンなどの脂肪族炭化水素類；ベンゼン、トルエンなどの芳香族炭化水素類；メタノール、エタノール、イソプロピルアルコールなどのアルコール類；アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン類；エチルセロソルブなどのセロソルブ類；水等が挙げられる。これらの溶媒は一種単独で、あるいは二種以上を組み合わせる用いることができる。

[0074] 遷移金属化合物（ M' ）と二座有機配位子（ L ）との反応は、 0°C から用いる溶媒の沸点までの温度範囲で円滑に進行する。

反応時間は、数分から数日間である。

反応終了後は、ろ過、イオン交換樹脂等によるカラム精製、蒸留、再結晶等の通常の後処理を行い、目的とする多面体状遷移金属錯体を単離することができる。

[0075] また、式（I）で表される化合物として、ポリヒドロキシ化合物の基として、水酸基が保護基（アセチル基、ベンゾイル基など）ので保護されたものを使用して多面体状遷移金属錯体を得た後、前記水酸基の保護基を高知の方法により脱保護して、目的とする多面体状遷移金属錯体を得ることもできる。

[0076] さらに、得られる多面体状遷移金属錯体の対イオンは、通常、用いた遷移

金属化合物 (M') の陰イオンであるが、結晶性を向上させたり、多面体状遷移金属錯体の安定性を向上させる目的で対イオンを交換してもよい。かかる対イオンとしては、 PF_6^- 、 ClO_4^- 、 SbF_4^- 、 AsF_6^- 、 BF_4^- 、 SiF_6^{2-} 等が挙げられる。

[0077] 2) 超微粒子内包遷移金属錯体

本発明の超微粒子内包遷移金属錯体は、上述した本発明の多面体状遷移金属錯体の中空の殻内部に、金属酸化物の超微粒子が内包されていることを特徴とする。

[0078] 前記多面体状遷移金属錯体の中空の殻内部に内包される金属酸化物としては、特に限定されない。例えば、ケイ素、チタン、ジルコニウム、アルミニウム、ホウ素、ゲルマニウム、バリウム、カルシウム、インジウム、ランタン、イットリウム、ニオブ、及びタングステン等の酸化物が挙げられる。これらの中でも、ケイ素、チタン、ジルコニウム、アルミニウム、及びホウ素の酸化物が好ましく、ケイ素、チタンが特に好ましい。

[0079] 前記金属酸化物の分子量は、用いる多面体状遷移金属錯体の中空の大きさにも依存するが、通常、 $1000\text{Da} \sim 35,000\text{Da}$ である。

また前記金属酸化物の分子量分布〔(重量平均分子量) / (数平均分子量)〕は、きわめて狭く、通常、 $1 \sim 1.1$ 、好ましくは $1 \sim 1.05$ 、より好ましくは $1.005 \sim 1.01$ である。

[0080] 3) 超微粒子内包多面体状遷移金属錯体の製造方法

本発明の超微粒子内包多面体状遷移金属錯体の製造方法は、本発明の多面体状遷移金属錯体の溶媒溶液に、所定量の金属アルコキシドを添加する工程を有することを特徴とする。

[0081] 本発明の製造方法は、糖類などのポリヒドロキシ化合物が、金属アルコキシドの加水分解・重縮合反応における反応触媒となる性質を利用するものである(非特許文献2、3参照)。

[0082] すなわち、本発明の多面体状遷移金属錯体の溶媒溶液に、所定量の金属アルコキシドを添加すると、金属アルコキシドは、前記多面体状遷移金属錯体

の内部空間に存在するポリヒドロキシ化合物の基に引き寄せられて、前記多面体状遷移金属錯体の内部空間に移動・集結し、そこで金属アルコキシドの加水分解・重縮合反応が進行して、微粒子状の金属酸化物が生成する。

[0083] 用いる溶媒としては、本発明の多面体状遷移金属錯体及び金属アルコキシドを溶解するものであれば特に制限されないが、例えば、ジメチルスルホキシド、ジエチルスルホキシド、スルホラン、二硫化炭素などの含硫黄系溶媒；N，N-ジメチルホルムアミド、N，N-ジメチルアセタミド、N-メチルピロリドン、ヘキサメチルリン酸トリアミドなどのアミド系溶媒；テトラヒドロフラン、1，2-ジメトキシエタン、1，4-ジオキサンなどのエーテル系溶媒；ジクロロメタン、クロロホルム、四塩化炭素などのハロゲン化炭化水素類；アセトニトリルなどのニトリル系溶媒；及びこれらの溶媒の二種以上からなる混合溶媒；などが挙げられる。

[0084] 用いる金属アルコキシドとしては、特に限定されず、例えば、ケイ素、チタン、ジルコニウム、アルミニウム、ホウ素、ゲルマニウム、バリウム、カルシウム、インジウム、ランタン、イットリウム、ニオブ、タングステンのアルコキシドが挙げられる。

[0085] これらの中でも、本発明においては、金属アルコキシドが、式(VI)：
 $(R^5)_a M(O R^6)_b$ で示される化合物であることが好ましい。

[0086] 式(VI)中、Mはケイ素原子、チタン原子、ジルコニウム原子、アルミニウム原子、又はホウ素原子を表し、ケイ素原子、チタン原子が特に好ましい。

R⁵は、メチル基、エチル基、n-プロピル基などの炭素数1～6のアルキル基を表す。

R⁶は、メチル基、エチル基、n-プロピル基、n-ブチル基、2-ヒドロキシエチル基などの炭素数1～6のアルコキシ基で置換されていてもよい炭素数1～6ノアルキル基を表す。

aは0、1又は2を表し、bは2、3又は4を表し、a+bはMの原子価を表す。

- [0087] 式(VI)で表される化合物の具体例としては、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラプロポキシシラン、テトライソプロポキシシラン、テトラブトキシシラン、テトラキス(2-ヒドロキシエトキシ)シラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシランなどのシランアルコキシド類；
テトラメトキシチタン、テトラエトキシチタン、テトラプロポキシチタン、テトライソプロポキシチタン、テトラブトキシチタンなどのチタンアルコキシド類；
テトラメトキシジルコニウム、テトラエトキシジルコニウム、テトラプロポキシジルコニウム、テトライソプロポキシジルコニウム、テトラブトキシジルコニウムなどのジルコニウムアルコキシド類；
トリメトキシアルミニウム、トリエトキシアルミニウム、トリプロポキシアルミニウム、トリイソプロポキシアルミニウム、トリブトキシアルミニウムなどのアルミニウムアルコキシド類；
トリメトキシボラン、トリエトキシボラン、トリプロポキシボラン、トリイソプロポキシボラン、トリブトキシボランなどのホウ素アルコキシド類；などが挙げられる。
- [0088] 金属アルコキシドの添加量は、多面体状遷移金属錯体1モルに対して、通常20~700倍モル、好ましくは72~500倍モルである。
- [0089] また、この場合、反応系にプロトン酸を添加してもよい。プロトン酸を添加することにより、金属アルコキシドの重縮合反応が促進される場合がある。用いるプロトン酸としては、硝酸、硫酸、塩酸、酢酸などが挙げられる。プロトン酸を添加する場合、その添加量は、通常、多面体状遷移金属錯体1モルに対して、0.01~1.0モルである。
- [0090] 本発明の超微粒子内包遷移金属錯体の製造方法によれば、金属アルコキシドの添加量を変化させることにより、内包される金属酸化物超微粒子の分子量(大きさ)を制御することができる。
- [0091] 一般的に、金属アルコキシドの添加量を多くすればするほど、より分子量

及び粒子径の大きな金属酸化物微粒子を得ることができる。但し、金属アルコキシドから金属酸化物が生成する反応は、多面体状遷移金属錯体の中空内部で進行するものであるため、得られる金属酸化物微粒子の大きさは、用いる多面体状遷移金属錯体の中空の大きさを越えることはない。

[0092] 例えば、多面体状遷移金属錯体として、2- [2, 6-ビス (4-ピリジルエチニル) フェノキシ] エチル- β -D-グルコピラノサイドとPd (NO₃)₂とから形成されるものを用い、金属アルコキシドとしてテトラメトキシシラン (TMOS) を用いた場合、TMOSを多面体状錯体に対して65当量用いると、M_wが5270のシリカナノ粒子を得ることができる。また、85当量用いるとM_w=6650の、130当量用いるとM_w=9390の、170当量用いるとM_w=11100のシリカナノ粒子を得ることができる。

[0093] また、用いる多面体状遷移金属錯体の大きさによっても、合成される金属酸化物微粒子の分子量 (大きさ) を制御することができる。

例えば、多面体状遷移金属錯体を形成する二座有機配位子として、2- [2, 6-ビス (4-ピリジルエチニル) フェノキシ] エチル β -D-グルコピラノサイドを用いると、2- [2, 6-ビス (4-ピリジルエチニル) フェノキシ] エチル- β -D-グルコピラノサイドを用いた場合よりも、形成される錯体の内部空間が広がるため、多面体状錯体に対して500当量のTMOS用いることにより、M_w=31690のシリカナノ粒子を得ることができる。

[0094] 得られた超微粒子内包遷移金属錯体の構造は、¹H-NMR、¹³C-NMR、IRスペクトル、マススペクトル、可視光線吸収スペクトル、UV吸収スペクトル、反射スペクトル、X線結晶構造解析、元素分析等の公知の分析手段により確認することができる。

[0095] 以上のようにして、極めて簡便な操作により、本発明の超微粒子内包遷移金属錯体を効率よく製造することができる。そのため、グラムスケールでの大量合成も可能である。

実施例

[0096] 次に、実施例により、本発明をさらに詳細に説明する。但し、本発明は以下の実施例により何ら限定されるものではない。

[0097] (機器類)

(1) ^1H -NMRスペクトル及び ^{13}C -NMRスペクトルの測定

^1H -NMRスペクトル及び ^{13}C -NMRスペクトルは、Bruker D
RX 500 NMR spectrometer、Bruker AV-5
00 NMR spectrometer、及びJEOL JNM-AL
300 NMR spectrometerにより測定した。

また、内部標準としてTMSを用い、化学シフトは δ 値で表示し、次の省略形を用いた。s (一重線)、d (二重線)、t (三重線)、br (ブロード)。

[0098] (2) マススペクトルの測定

コールドスプレーイオン化質量分析 (CSI-MS) は、JEOL JMS-700Cを用いて行った。

(3) 質量分析

レーザー脱離イオン化質量分析 (LDI-MS) は、Applied Biosystem Voyager DE-STRを用いて行った。

(4) 融点は、Yanaco MP-500Vを用いて測定した。

[0099] (5) 元素分析は、Yanaco MT-6を用いて行った。

(6) MALDI-TOFMSスペクトルは、TOF mass spectrometer (Applied Biosystem Voyager DE-STR) を用いて測定した。

(7) AFM画像は、JEOL JSPM-5200を用いて得た。

[0100] (8) LDI-MS

レーザー脱離イオン化質量分析 (LDI-MS) は、Applied Biosystem Voyager DE-STRを用いて行った。

(9) TEM観察 (電子顕微鏡観察) は、JEOL JEM-2010HCを用いて行った。

(10) ^{29}Si -MAS-NMRスペクトル(固体NMR)は、Chemagnetics CMX-300を用いて測定した。

[0101] (11) XRF(蛍光X線分析)は、JEOL JSX-3400RIIを用いて行った。

(12) EDS(エネルギー分散X線分光法)は、JEOL JEM-2010HCを用いて行った。

[0102] (試薬類)

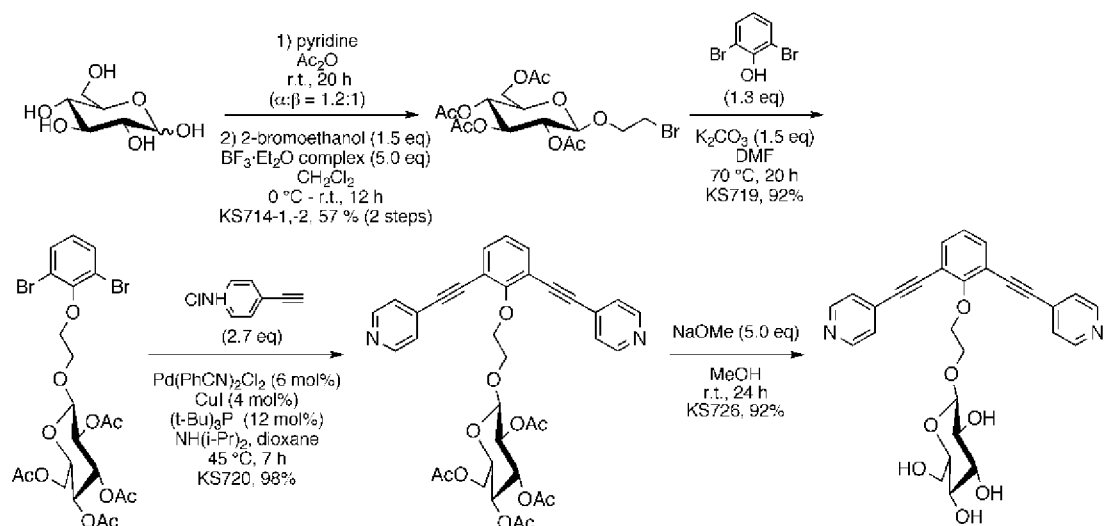
反応溶媒は、TCI社、和光純薬工業社、シグマアルドリッチ社で市販されている有機合成用脱水溶媒(水分0.005%以下)をそのまま使用した。

試薬類は、特に精製することなく、市販品をそのまま使用した。

[0103] (実施例1) $\text{M}_{12}\text{L}_{24}$ 型多面体状遷移金属錯体[多面体状錯体(2a)]の合成

(1) 2-[2,6-ビス(4-ピリジルエチニル)フェノキシ]エチル-D-グルコピラノサイド(1)の合成

[0104] [化12]



[0105] (i) 2-(2,6-ジブロモフェノキシ)エチル 2,3,4,6-テトラ-O-アセチル-D-グルコピラノサイドの合成

[0106] アルゴン雰囲気下、2,6-ジブロモフェノール(688mg、2.73

ミリモル)、炭酸カリウム(435mg、2.73ミリモル)、及び、2-ブロモエチル 2,3,4,6-テトラ-O-アセチル- β -グルコピラノサイド(934mg、2.05ミリモル)を、N,N-ジメチルホルムアミド(8ml)中、70°Cで20時間攪拌した。

反応混合物を酢酸エチル(100ml)で希釈し、水(100ml)で3回洗浄した後、無水硫酸ナトリウムで乾燥し、減圧下に濃縮した。得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開溶媒;n-ヘキサン:クロロホルム=2:1~1:2(体積比))により精製して、目的物を白色結晶として得た(収量1.18g、収率92%)。

[0107] このもののNMRデータを以下に示す。

$^1\text{H-NMR}$ (500MHz, CDCl_3 , 27°C, δ ppm) 7.50 (d, $J=8.0\text{Hz}$, 2H), 6.87 (t, $J=8.0\text{Hz}$, 1H), 5.23 (t, $J=9.4\text{Hz}$, 1H), 5.11 (t, $J=9.8\text{Hz}$, 1H), 5.06 (t, $J=9.2\text{Hz}$, 1H), 4.75 (d, $J=7.4\text{Hz}$, 1H), 4.30-4.23 (m, 2H), 4.21-4.16 (m, 2H), 4.15-4.09 (m, 1H), 4.09-4.04 (m, 1H), 3.78-3.72 (m, 1H), 2.08 (s, 3H), 2.06 (s, 3H), 2.03 (s, 3H), 2.01 (s, 3H)

[0108] $^{13}\text{C-NMR}$ (125MHz, CDCl_3 , 27°C, δ ppm) 170.7 (C), 170.3 (C), 169.5 (C), 169.4 (C), 153.1 (C), 132.8 (CH), 126.5 (CH), 118.4 (C), 100.8 (C), 72.9 (CH), 72.0 (CH_2), 71.9 (CH), 71.3 (CH), 68.5 (CH), 68.4 (CH_2), 62.0 (CH_2), 20.84 (C), 20.75 (C), 20.63 (C), 20.61 (C)

[0109] 元素分析: Calcd for $\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{Br}_2\text{O}_{11}$: C, 42.19; H, 4.18.
Found: C, 41.92; H, 4.01

[0110] (i i) 2- [2, 6-ビス(4-ピリジルエチニル)フェノキシ]エチル 2, 3, 4, 6-テトラ-O-アセチル- β -D-グルコピラノサイドの合成

[0111] アルゴン雰囲気下、トリ-*t*-ブチルホスフィン(0.449ml、0.180ミリモル; 10%*n*-ヘキサン溶液)、及びジイソプロピルアミン(1.5ml、10.7ミリモル)を、2-(2, 6-ジブromoフェノキシ)エチル 2, 3, 4, 6-テトラ-O-アセチル- β -D-グルコピラサキド(939mg、1.50ミリモル)、4-エチニルピリジン塩酸塩(565mg、4.05ミリモル)、Pd(PhCN)₂Cl₂(34.5mg、0.090ミリモル)、及びヨウ化第1銅(11.4mg、0.060ミリモル)の1, 4-ジオキサン(5.0ml)溶液に添加し、45°Cで7時間攪拌した。

[0112] 反応混合物を酢酸エチル(30ml)で希釈し、水(50ml)で2回、5%エチレンジアミン水溶液(40ml)、水(50ml)で2回、及び飽和食塩水(50ml)で順次洗浄した。有機層を無水硫酸ナトリウムで乾燥し、減圧下に濃縮した。得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開溶媒; クロロホルム: メタノール=30:1(体積比))により精製して、目的物を白色結晶として得た(収量990mg、収率98%)。

[0113] このもののNMRデータを以下に示す。

¹H-NMR(500MHz, CDCl₃, 27°C, δ ppm) 8.66(d, J=6.2Hz, 4H), 7.54(d, J=8.0Hz, 2H), 7.42(d, J=6.2Hz, 4H), 7.12(t, J=7.8Hz, 1H), 5.16(t, J=9.5Hz, 1H), 5.04(t, J=9.4Hz, 1H), 4.97(t, J=8.0Hz, 1H), 4.65(t, J=8.0Hz, 1H), 4.62-4.57(m, 1H), 4.47-4.43(m, 1H), 4.24-4.18(m, 2H), 4.09-4.02(m, 2H), 3.61-3.57(m, 1H), 2.02(s, 3H), 2.01(s, 3H), 1.99(s, 3H), 1.92(s, 3H)

[0114] ^{13}C -NMR (125MHz, CDCl_3 , 27°C, δ ppm) 170.5 (C), 170.2 (C), 169.4 (C), 169.3 (C), 161.4 (C), 150.0 (CH), 134.8 (CH), 131.1 (C), 125.4 (CH), 123.8 (CH), 116.4 (C), 101.2 (CH), 91.5 (C), 89.5 (C), 73.1 (CH_2), 72.7 (CH), 72.0 (CH), 71.2 (CH), 69.2 (CH_2), 68.3 (CH), 61.9 (CH_2), 20.66 (C), 20.59 (C), 20.57 (C), 20.55 (C)

[0115] 元素分析: Calcd for $\text{C}_{36}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{O}_{11}$: C, 64.47; H, 5.11; N, 4.18.

Found: C, 64.28; H, 5.12; N, 4.18

[0116] (iii) 2-[2,6-ビス(4-ピリジルエチニル)フェノキシ]エチル- α -D-グルコピラノサイド(1)の合成

2-[2,6-ビス(4-ピリジルエチニル)フェノキシ]エチル 2,3,4,6-テトラ-O-アセチル- α -D-グルコピラノサイド(600mg、0.895ミリモル)、及びナトリウムメトキシド(242mg、4.47ミリモル)メタノール(90ml)溶液を、室温で12時間攪拌した。反応混合物を炭酸水素ナトリウム水溶液で中和して、減圧下で濃縮した。残留物を水で洗浄した後、乾燥して、目的物を白色固体として391mg得た。収率87%。

[0117] このもののNMRデータと元素分析結果を以下に示す。

^1H -NMR (500MHz, $\text{DMSO}-d_6$, 27°C, δ ppm) 8.66 (d, $J=5.5\text{ Hz}$, 4H), 7.69 (d, $J=7.8\text{ Hz}$, 2H), 7.59 (d, $J=5.6\text{ Hz}$, 4H), 7.27 (t, $J=8.0\text{ Hz}$, 1H), 4.99-4.93 (m, 2H), 4.92-4.88 (m, 1H), 4.53-4.49 (m, 2H), 4.49-4.43 (m, 1H), 4.28 (d, $J=7.6\text{ Hz}$, 1H), 4.26-4.20 (m, 1H), 3.99-3.94 (m, 1H), 3.69-3.64 (m, 1H)

, 3.47–3.42 (m, 1H), 3.18–3.13 (m, 1H), 3.13–3.06 (m, 2H), 3.05–3.01 (m, 1H)

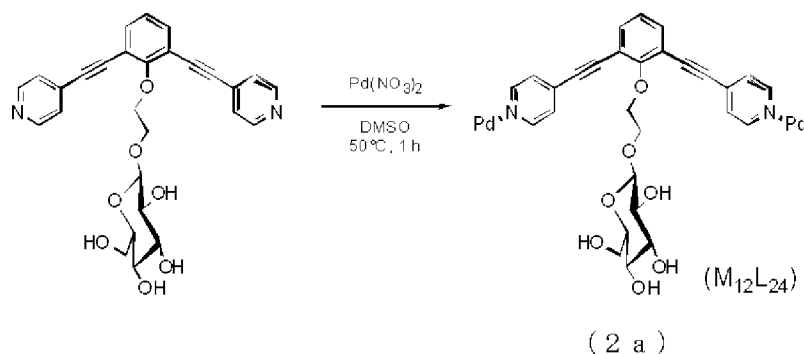
[0118] ^{13}C -NMR (125MHz, CDCl_3 , 27°C, δ ppm) 157.8 (C), 149.9 (CH), 134.0 (CH), 130.8 (C), 125.5 (CH), 120.7 (CH), 109.6 (C), 92.7 (C), 88.1 (C)

[0119] 元素分析: Calcd for $\text{C}_{28}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$: C, 64.61; H, 5.42; N, 5.38.

Found: C, 64.34; H, 5.50; N, 5.31

[0120] (2) $\text{M}_{12}\text{L}_{24}$ 型多面体状遷移金属錯体〔多面体状錯体(2a)〕の合成

[0121] [化13]



[0122] 上記(1)で得たグルコピラノサイド(1)(105mg、0.20ミリモル)を、 $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ (10mM, 10ml)のジメチルスルホキシド(DMSO)溶液に加え、50°Cで1時間攪拌した。

多面体状錯体(2a)が定量的に得られたことを、 ^1H -NMR測定により確認した。

反応液に、酢酸エチルとジエチルエーテルを加えることにより白色固体が沈殿した。白色固体をろ取り、ジエチルエーテルで洗浄して真空乾燥することにより目的とする多面体状錯体(2a)を得た。収率85%。多面体状錯体(2a)の構造図を図1に示す。

[0123] 得られた多面体状錯体(2a)のNMRデータ、質量分析を示す。

^1H -NMR (500MHz, $\text{DMSO}-d_6$, 27°C, δ ppm) 9.

2.4 (br, 96H), 7.85 (br, 96H), 7.68 (br, 48H), 7.27 (br, 24H), 4.97 (br, 72H), 4.46 (br, 72H), 4.32 (br, 24H), 4.15 (br, 24H), 3.93 (br, 24H), 3.66 (br, 24H), 3.25 (br, 24H), 3.15 (br, 48H), 3.02 (br, 24H)

[0124] ^{13}C -NMR (125MHz, DMSO- d_6 , 27°C, δ ppm) 162.2 (C), 151.0 (CH), 136.0 (CH), 134.2 (C), 128.5 (CH), 124.5 (CH), 115.1 (C), 102.9 (CH), 93.8 (C), 89.9 (C), 76.7 (CH), 76.7 (CH), 74.2 (CH_2), 73.3 (CH), 70.1 (CH), 67.9 (CH_2), 61.1 (CH_2)

[0125] CSI-MS (NO_3^- salt, DMSO : CHCl_3 : CH_3CN = 1 : 50 : 15) : m/z 2056.3 [M-7 (NO_3^-)] 7+, 1791.5 [M-8 (NO_3^-)] 8+, 1585.5 [M-9 (NO_3^-)] 9+, 1420.9 [M-10 (NO_3^-)] 10+, 1286.1 [M-11 (NO_3^-)] 11+, 1173.7 [M-12 (NO_3^-)] 12+, 1078.7 [M-13 (NO_3^-)] 13+

[0126] また、配位子であるグルコピラノサイド (1) (上) と、多面体状錯体 (2a) (下) の ^1H -NMRスペクトル (500MHz, 300K, DMSO- d_6) を図1に示す。

[0127] (実施例2) シリカナノ粒子内包錯体の合成

実施例1で得られた多面体状錯体 (2a) のDMSO溶液 (10ml) をクロロホルム (90ml) で希釈した後、テトラメトキシシラン (TMOS) を、多面体状錯体 (2a) に対して、96当量加え、10日間室温で静置して縮合反応を行った。

[0128] ^1H -NMRを用いて反応を追跡したところ、図2に示すように、TMOSが加水分解されメタノールに由来するシグナルが現れたのと同時に、多面体状錯体のシグナルが顕著にブロード化することが確認され、多面体状錯体の

内部でシリカナノ粒子が生成したことが示唆された。図2中、(a)はTEMOSを添加してから30分経過後、(b)は4時間経過後、(c)は24時間経過後、(d)は96時間経過後の¹H-NMRスペクトル図である。

[0129] また、添加するTMOSの量を変え、多面体状錯体(2a)に対して、72当量、144当量、192当量添加した場合にも、¹H-NMRにおいて同様の挙動が確認できた。このとき、図3に示すように、添加するTMOSの量が増大するほど、多面体状錯体のシグナルがよりブロードに観測された。

[0130] さらに、図4に示すように、原子間力顕微鏡(AFM)観察において、多面体状錯体の大きさに相当する直径4.5nmの様な粒子が観測され、シリカ粒子は多面体状錯体の内部空間で生成したことを確認した。

[0131] 続いて、生成したシリカナノ粒子内包錯体について、コールドスプレーイオン化法を用いて質量分析を行った(CSI-MS)。図5に示すように、72当量のTMOSを添加した錯体では、約6,000Daのシリカを内包した多面体状錯体が観察された。図6に示すように、96当量のTMOSを添加した場合には7,000Daのシリカが、図7に示すように、192当量添加した場合には11,200Daのシリカが多面体状錯体に内包されていた。すなわち、多面体状錯体の内部でシリカナノ粒子が生成したことが確認された。また、添加するTMOSの量を変えることにより、生成するシリカナノ粒子の分子量を制御可能であることを見出した。

[0132] また、レーザー脱離イオン化法を用いて質量分析(LDI-MS)を行ったところ、シリカナノ粒子の分子量分布が極めて狭いことが明らかとなった。これらのナノ粒子の多分散度は添加するTMOSの量にかかわらず、1.007から1.008の範囲であった。

[0133] (実施例3~6)

実施例1で得られた多面体状錯体(2a)(14.6μmol)のDMSO(18.9ml)溶液を、水(75μL)とクロロホルム(166ml)で希釈した後、TMOSを、多面体状錯体に対して、65当量(実施例3)、85当量(実施例4)、130当量(実施例5)、170当量(実施例6)

) 加え、4日間室温で静置して縮合反応を行った。

[0134] $^1\text{H-NMR}$ を用いて反応を追跡したところ、実施例2と同様に、多面体状錯体のシグナルが顕著にブロード化することが確認され、多面体状錯体の内部でシリカナノ粒子が生成したことが示唆された。

TMOSがすべて加水分解された後、 $^1\text{H-NMR}$ 、DOSY-NMR、LDI-MS、CSI-MSで分析し、AFM（原子間力顕微鏡）で観察した。

[0135] 反応混合物からエバポレーターにてクロロホルムを除去した後、残留物に酢酸エチルとジエチルエーテルを加え、淡黄色沈殿物を得た。得られた沈殿物をメタノールで洗浄することで、シリカナノ粒子内包錯体を得た。このものの $^{29}\text{Si-MAS-NMR}$ 測定、X線蛍光分析(XRF)を行った。

[0136] 以下に、DOSY-NMR、CSI-MS、LDI-MS、 $^{29}\text{Si-MAS-NMR}$ 、及びXRF分析の結果を示す。また、LDI-MSスペクトル図を図8に示す。図8のaは実施例3、bは実施例4、cは実施例5、dは実施例6で得られたシリカナノ粒子内包錯体のLDI-MSスペクトル図である。

[0137] 〈実施例3 (TMOSを65当量使用) で得られたシリカナノ粒子内包錯体〉

Diffusion coefficient $D=1.5 \times 10^{-10} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$ (DMSO- d_6 : $\text{CDCl}_3=1:9$, 300K) by ^1H nuclei.

[0138] CSI-MS (NO_3^- salt, DMSO: CHCl_3 : CH_3CN : $\text{CH}_3\text{OH}=1:50:20:4$, $M=2a$ +シリカ(5100Da)): [M-8(NO_3^-)] $^{8+}$ 2430, [M-9(NO_3^-)] $^{9+}$ 2150, [M-10(NO_3^-)] $^{10+}$ 1930, [M-11(NO_3^-)] $^{11+}$ 1750, [M-12(NO_3^-)] $^{12+}$ 1605.

[0139] LDI-MS: $M_n=5200$, $M_w=5270$ ($M_w/M_n=1.013$)

^{29}Si -MAS-NMR (59.7 MHz, MAS rate = 3 kHz) : $Q_1 : Q_2 : Q_3 : Q_4 = 12 : 28 : 39 : 21$ (-82.4, -91.5, -100.4, -109.2 ppm).

[0140] XRF分析：多面体状錯体(2a) 1個に対するSi原子の数：66 (Pd : Si = 1 : 5.5) .

[0141] 〈実施例4 (TMOSを85当量使用) で得られたシリカナノ粒子内包錯体〉

Diffusion coefficient $D = 1.5 \times 10^{-10} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$ (DMSO- d_6 : $\text{CDCl}_3 = 1 : 9$, 300K) by ^1H nuclei.

[0142] CSI-MS (NO_3^- salt, DMSO : CHCl_3 : CH_3CN : $\text{CH}_3\text{OH} = 1 : 50 : 20 : 6$, $M = 2a + \text{silica}$ (6400 Da)) :
 $[\text{M}-8 (\text{NO}_3^-)]^{8+} 2590$, $[\text{M}-9 (\text{NO}_3^-)]^{9+} 2290$, $[\text{M}-10 (\text{NO}_3^-)]^{10+} 2060$, $[\text{M}-11 (\text{NO}_3^-)]^{11+} 1870$, $[\text{M}-12 (\text{NO}_3^-)]^{12+} 1715$.

[0143] LDI-MS : $M_n = 6590$, $M_w = 6650$ ($M_w/M_n = 1.009$) .

^{29}Si -MAS-NMR (59.7 MHz, MAS rate = 3 kHz) : $Q_1 : Q_2 : Q_3 : Q_4 = 8 : 29 : 41 : 22$ (-81.7, -91.5, -101.0, -109.9 ppm) .

[0144] XRF分析：多面体状錯体(2a) 1個に対するSi原子の数：83 (Pd : Si = 1 : 6.9) .

[0145] 〈実施例5 (TMOSを130当量使用) で得られたシリカナノ粒子内包錯体〉

Diffusion coefficient $D = 1.5 \times 10^{-10} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$ (DMSO- d_6 : $\text{CDCl}_3 = 1 : 9$, 300K) by ^1H nuclei.

[0146] CSI-MS (NO_3^- salt, DMSO : CHCl_3 : CH_3CN : CH_3

OH=1 : 50 : 20 : 4, M=2 a + s i l i c a (9 0 0 0 D a)) :
 [M-9 (NO₃⁻)]⁹⁺2585, [M-10 (NO₃⁻)]¹⁰⁺2320,
 [M-11 (NO₃⁻)]¹¹⁺2100, [M-12 (NO₃⁻)]¹²⁺1920
 , [M-13 (NO₃⁻)]¹³⁺1770.

[0147] LDI-MS : M_n=9320, M_w=9390 (M_w/M_n=1.008)

²⁹Si-MAS-NMR (59.7MHz, MAS rate=3kHz
) : Q₁ : Q₂ : Q₃ : Q₄=6 : 27 : 42 : 24 (-82.4, -91.2
 , -100.7, -109.9ppm).

[0148] XRF分析 : 多面体状錯体 (2 a) 1個に対するSi原子の数 : 124 (Pd : Si = 1 : 10.3).

[0149] 〈実施例6 (TMOSを170当量使用) で得られたシリカナノ粒子内包錯体〉

D i f f u s i o n c o e f f i c i e n t D=1.4×10⁻¹⁰m²
 s⁻¹ (DMSO-d₆ : CDCl₃=1 : 9, 300K) by ¹H n u c l e i.

[0150] CSI-MS (NO₃⁻ salt, DMSO : CHCl₃ : CH₃CN : CH₃
 OH=1 : 60 : 20 : 15, M=2 a + s i l i c a (1 1 2 0 0 D a)) :
 [M-8 (NO₃⁻)]⁸⁺3250, [M-9 (NO₃⁻)]⁹⁺2830,
 [M-10 (NO₃⁻)]¹⁰⁺2540, [M-11 (NO₃⁻)]¹¹⁺2280
 , [M-12 (NO₃⁻)]¹²⁺2110.

[0151] LDI-MS : M_n=11020, M_w=11100 (M_w/M_n=1.007).

²⁹Si-MAS-NMR (59.7MHz, MAS rate=3kHz
) : Q₂ : Q₃ : Q₄=18 : 43 : 39 (-91.0, -100.5, -109.9ppm).

[0152] XRF分析 : 多面体状錯体 (2 a) 1個に対するSi原子の数 : 166 (Pd : Si = 1 : 13.8).

[0153] 以上の結果から、TMOSの添加量を変えることにより、生成するシリカナノ粒子の分子量を5200~11100Daの範囲で制御できることがわかった。いずれの場合においても、多分散度 (M_w/M_n) は1.013以下であった。

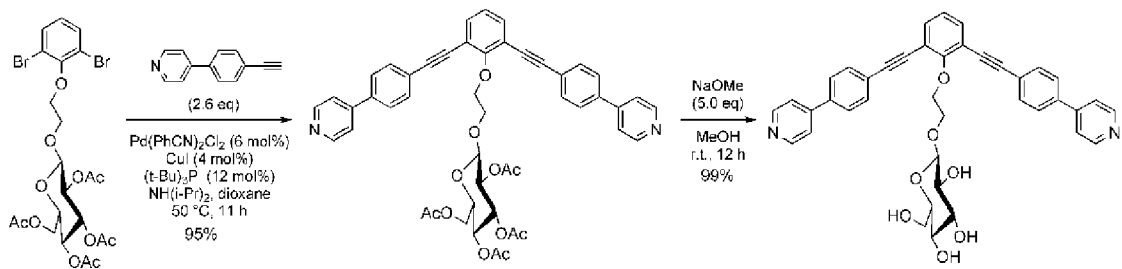
[0154] (実施例7) 酸化チタンナノ粒子内包錯体の合成

実施例1で得られた多面体状錯体(2a)のDMSO溶液(70 μ L)をクロロホルム(0.63ml)で希釈した後、Ti(OiPr)₄を錯体に対して72当量又は96当量加え、4 $^{\circ}$ Cで1日静置して縮合反応を行った。¹H-NMRを用いて反応を追跡したところ、図9に示すように、加えた前駆体は全て加水分解されたのと同時に、多面体状錯体のシグナルが顕著にブロード化することが確認され、多面体状錯体の内部で酸化チタンナノ粒子が生成したことが分かった。

[0155] (実施例8) M₁₂L₂₄型多面体状遷移金属錯体〔多面体状錯体(2b)〕の合成

(1) 2-[2,6-ビス(4-ピリジルフェニルエチニル)フェノキシ]エチル β -D-グルコピラノサイド(2)の合成

[0156] [化14]



[0157] (i) 2-[2,6-ビス(4-ピリジルフェニルエチニル)フェノキシ]エチル 2,3,4,6-テトラ-O-アセチル- β -D-グルコピラノサイドの合成

[0158] アルゴン雰囲気下、トリ-*t*-ブチルホスフィン(0.240ml、0.0960ミリモル；10%*n*-ヘキサン溶液)、及びジイソプロピルアミン(0.80ml、5.6ミリモル)を、実施例1(1)の(i)で得られた

2-(2,6-ジブロモフェノキシ)エチル 2,3,4,6-テトラ-O-アセチル-D-グルコピラノサイド (483 mg、0.774 ミリモル)、4-(4-ピリジル)フェニルアセチレン (360 mg、2.01 ミリモル)、Pd(PhCN)₂Cl₂ (17.8 mg、0.0464 ミリモル)、及びヨウ化第1銅 (5.9 mg、0.031 ミリモル) の1,4-ジオキサン (7.0 ml) 溶液に添加し、50°Cで11時間攪拌した。

[0159] 反応混合物を酢酸エチル (30 ml) で希釈し、ろ過し、ろ液を水 (40 ml) で2回、5%エチレンジアミン水溶液 (30 ml)、水 (40 ml) で2回、さらに飽和食塩水 (50 ml) で順次洗浄した。有機層を無水硫酸ナトリウムで乾燥し、減圧下に濃縮した。得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (展開溶媒; クロロホルム:メタノール=30:1 (体積比)) により精製して、目的物を白色結晶として得た (収量607 mg、0.738 ミリモル、収率95%)。融点は、70.8-72.0°Cであった。

[0160] このものの¹H-NMRデータ、¹³C-NMRデータ、IRデータ、元素分析、質量分析 (MALDI-TOFMS) の結果を以下に示す。

[0161] ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 27°C, δ ppm) 8.71 (d, J=6.2 Hz, 4H), 7.73-7.66 (m, 8H), 7.56 (d, J=4.8 Hz, 4H), 7.52 (d, J=7.8 Hz, 2H), 7.10 (t, J=7.8 Hz, 1H), 5.12 (t, J=9.5 Hz, 1H), 5.01 (t, J=9.4 Hz, 1H), 4.98 (t, J=9.5 Hz, 1H), 4.66 (d, J=8.0 Hz, 1H), 4.67-4.62 (m, 1H), 4.49-4.44 (m, 1H), 4.25-4.21 (m, 1H), 4.18-4.13 (m, 1H), 4.14-4.08 (m, 1H), 4.06-4.02 (m, 1H), 1.99 (s, 3H), 1.96 (s, 3H), 1.95 (s, 3H), 1.93 (s, 3H).

[0162] ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃, 27°C, δ ppm) 170.6 (C), 170.2 (C), 169.4 (C), 169.3 (C), 16

1. 0 (C), 150. 5 (CH), 147. 3 (C), 138. 2 (C), 133. 8 (CH), 132. 3 (CH), 127. 2 (CH), 124. 0 (C), 123. 6 (CH), 121. 5 (CH), 117. 2 (C), 101. 3 (CH), 93. 6 (C), 86. 9 (C), 73. 0 (CH₂), 72. 8 (CH), 71. 8 (CH), 71. 3 (CH), 69. 5 (CH₂), 68. 4 (CH), 61. 9 (CH₂), 20. 63 (CH₃), 20. 60 (CH₃), 20. 58 (CH₃), 20. 49 (CH₃).

[0163] IR (KBr, cm⁻¹) 2944, 2884, 1753, 1596, 1516, 1489, 1433, 1366, 1223, 1036, 907, 812, 681, 597.

[0164] 元素分析: Calcd for C₄₈H₄₂N₂O₁₁ · 0. 5H₂O: C, 69. 30; H, 5. 21; N, 3. 37.

Found: C, 69. 26; H, 5. 21; N, 3. 39.

[0165] MALDI-TOFMS (matrix: CCA): Calcd for C₄₈H₄₃N₂O₁₁ ([M+H]⁺) 823. 3, Found: 823. 5.

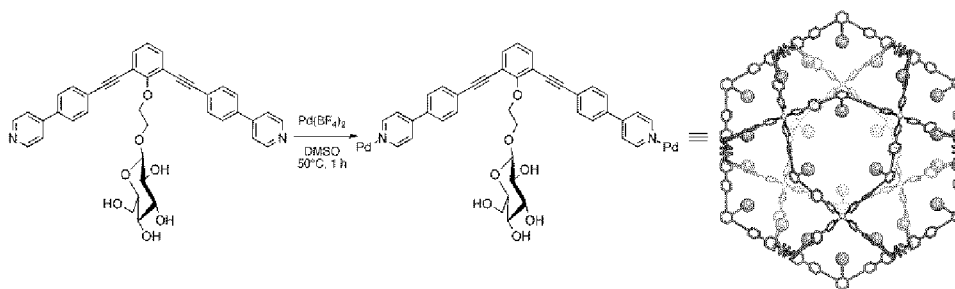
[0166] (i) 2- [2, 6-ビス (4-ピリジルフェニルエチニル) フェノキシ] エチル β-D-グルコピラノサイド (2) の合成

[0167] (i) で得られた 2- [2, 6-ビス (4-ピリジルフェニルエチニル) フェノキシ] エチル 2, 3, 4, 6-テトラ-O-アセチル-β-D-グルコピラノサイド (532mg、0. 647ミリモル)、及びナトリウムメトキシド (174mg、3. 22ミリモル) のメタノール (60ml) 溶液を、室温で12時間攪拌した。反応混合物を炭酸水素ナトリウム水溶液で中和して、減圧下で濃縮した。残留物を水で洗浄した後、乾燥して、目的物を白色固体として420mg (0. 642ミリモル) 得た。収率99%。融点は、184. 2-185. 3°Cであった。

[0168] このものの¹H-NMRデータ、¹³C-NMRデータ、IRデータ、元素分析、及び質量分析 (MALDI-TOFMS) の結果を以下に示す。

- [0169] $^1\text{H-NMR}$ (500MHz, DMSO-d_6 , 27°C, δ ppm) 8.67 (d, $J=6.4\text{ Hz}$, 4H), 7.91 (d, $J=8.5\text{ Hz}$, 4H), 7.79–7.75 (m, 8H), 7.64 (d, $J=8.2\text{ Hz}$, 2H), 7.25 (t, $J=7.8\text{ Hz}$, 1H), 5.00–4.94 (m, 2H), 4.92–4.88 (m, 1H), 4.55–4.51 (m, 2H), 4.49–4.44 (m, 1H), 4.31 (d, $J=7.6\text{ Hz}$, 1H), 4.29–4.24 (m, 1H), 4.44–3.98 (m, 1H), 3.71–3.65 (m, 1H), 3.49–3.44 (m, 1H), 3.21–3.17 (m, 1H), 3.16–3.10 (m, 2H), 3.09–3.05 (m, 1H).
- [0170] $^{13}\text{C-NMR}$ (125MHz, CDCl_3 , 27°C, δ ppm) 60.6 (C), 150.3 (CH), 145.9 (C), 137.3 (C), 133.7 (CH), 132.1 (CH), 127.1 (CH), 124.3 (CH), 122.9 (C), 121.0 (CH), 116.8 (C), 103.1 (CH), 93.5 (C), 86.5 (C), 76.9 (CH), 76.8 (CH), 73.4 (CH), 73.1 (CH_2), 69.9 (CH), 67.8 (CH_2), 60.9 (CH_2).
- [0171] IR (KBr, cm^{-1}) 2914, 2210, 1600, 1533, 1518, 1489, 1417, 1357, 1223, 1163, 1072, 1032, 1000, 914, 854, 812, 789, 750, 721, 682, 628, 566.
- [0172] 元素分析: Calcd for $\text{C}_{40}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: C, 69.55; H, 5.55; N, 4.06.
Found: C, 69.42; H, 5.73; N, 3.86.
- [0173] MALDI-TOFMS (matrix: CCA) Calcd for $\text{C}_{40}\text{H}_{35}\text{N}_2\text{O}_7$ ($[\text{M}+\text{H}]^+$) 655.2, Found: 655.4.
- [0174] (2) $\text{M}_{12}\text{L}_{24}$ 型多面体状遷移金属錯体〔多面体状錯体(2b)〕の合成
- [0175]

[化15]



(2 b)

[0176] 上記(1)で得たグルコピラノサイド(2)(65.5mg、0.100ミリモル)を、Pd(BF₄)₂(CH₃CN)₄(10mM、5.1ml)のDMSO溶液に加え、50°Cで1時間攪拌した。

多面体状錯体(2b)が定量的に得られたことを、¹H-NMR及びCSI-MS測定により確認した。

反応液に、酢酸エチルとジエチルエーテルを加えることにより白色固体が沈殿した。白色固体をろ取り、ジエチルエーテルで洗浄して真空乾燥することにより目的錯体を得た。収率85%。融点を測定したところ、250°Cで分解した。

[0177] 得られた多面体状錯体(2b)のNMRデータ、質量分析、IRデータ、及び元素分析結果を示す。

¹H-NMR(500MHz, DMSO-d₆, 27°C, δ ppm) 9.31(br, 96H), 8.18(br, 96H), 7.96(br, 96H), 7.76(br, 96H), 7.61(br, 48H), 7.24(br, 24H), 4.95(br, 48H), 4.88(br, 24H), 4.51(br, 48H), 4.46(br, 24H), 4.30(d, J=7.6Hz, 24H), 4.25(br, 24H), 4.00(br, 24H), 3.66(br, 24H), 3.46(br, 24H), 3.18(br, 24H), 3.12(br, 48H), 3.05(br, 24H).

[0178] ¹³C-NMR(125MHz, DMSO-d₆, 27°C, δ ppm) 160.7(C), 151.0(CH), 149.4(C), 134.3(C),

133.9 (CH), 132.2 (CH), 127.5 (CH), 124.6 (CH), 124.0 (CH), 116.6 (C), 103.1 (CH), 93.2 (C), 87.5 (C), 76.9 (CH), 76.7 (CH), 73.4 (CH), 73.3 (CH₂), 69.9 (CH), 67.8 (CH₂), 60.9 (CH₂) (芳香環の一つのシグナルは、他のシグナルと重なり、はっきりとは観察されなかった。)

[0179] Diffusion coefficient $D=2.6 \times 10^{-11} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$ (DMSO-d₆, 300K), $7.9 \times 10^{-11} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$ (DMSO-d₆:CDCl₃=1:3, 300K) by ¹H nuclei.

[0180] CSI-MS (BF₄⁻ salt, DMSO:CH₃CN=1:15): calcd for [M-7 (BF₄⁻)]⁸⁺2638.0, found 2638.5; calcd for [M-8 (BF₄⁻)]⁸⁺2297.4, found 2297.8; calcd for [M-9 (BF₄⁻)]⁹⁺2032.5, found 2032.7; calcd for [M-10 (BF₄⁻)]¹⁰⁺1820.6, found 1820.9; calcd for [M-11 (BF₄⁻)]¹¹⁺1647.2, found 1647.5; calcd for [M-12 (BF₄⁻)]¹²⁺1502.7, found 1503.0; Calcd for [M-13 (BF₄⁻)]¹³⁺1380.4, found 1380.7; calcd for [M-14 (BF₄⁻)]¹⁴⁺1275.6, Found 1276.0.

[0181] IR (KBr, cm⁻¹) 2879, 2208, 1612, 1491, 1431, 1292, 1223, 1074, 1035, 821, 791, 698, 567.

[0182] 元素分析: Calcd for C₉₆₀H₈₁₆N₄₈O₁₆₈B₂₄F₉₆Pd₁₂·24DMSO·40H₂O: C, 56.45; H, 4.77; N, 3.06. Found: C, 56.63; H, 5.12; N, 3.35.

[0183] (実施例9) シリカナノ粒子内包錯体の合成

実施例8で得られた多面体状錯体(2b)(4.17 μmol)のDMS

O溶液（11.9 mL）を、水（67 μ L）、クロロホルム（35.7 mL）、及び硝酸（2.0 μ mol）で希釈した後、TMOSを、多面体状錯体（2b）に対して500当量（311 μ L、2.09ミリモル）加え、室温で4日間静置して縮合反応を行った。

[0184] $^1\text{H-NMR}$ を用いて反応を追跡したところ、多面体状錯体のシグナルが顕著にブロード化することが確認され、多面体状錯体の内部でシリカナノ粒子が生成したことが示唆された。

TMOSがすべて加水分解された後、 $^1\text{H-NMR}$ 、DOSY-NMR、LDI-MSで分析した。

[0185] 反応混合物からエバポレーターにてクロロホルムを除去した後、酢酸エチルとジエチルエーテルを加え、淡黄色沈殿物を得た。得られた沈殿物をメタノールで洗浄し、シリカナノ粒子内包錯体を得た。このものの $^{29}\text{Si-MAS-NMR}$ 測定を行った。

[0186] 以下に、DOSY-NMR、LDI-MS、 $^{29}\text{Si-MAS-NMR}$ データを示す。また、 $^1\text{H-NMR}$ スペクトル図を図10に、LDI-MSスペクトル図を図11にそれぞれ示す。

[0187] 図10中、aは縮合反応開始前、bは縮合反応開始30分後、cは4時間後、dは1日後、及び、eは4日後のシリカナノ粒子内包錯体の $^1\text{H-NMR}$ スペクトル図である。

図10より、シリカナノ粒子内包錯体内のTMOSが加水分解され縮合反応が進行するにつれ、多面体状錯体の $^1\text{H-NMR}$ シグナルはブロード化することがわかる。

[0188] Diffusion coefficient $D=8.1 \times 10^{-11} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$ (DMSO- d_6 : $\text{CDCl}_3=1:3$, 300K) by ^1H nuclei.

[0189] LDI-MS: $M_n=31570$, $M_w=31690$ ($M_w/M_n=1.004$).

$^{29}\text{Si-MAS-NMR}$ (59.7MHz, MAS rate=3kHz)

: $Q_2 : Q_3 : Q_4 = 7 : 50 : 43$ (−91.2, −100.4, −109.2 ppm) .

[0190] 実施例 2～6、実施例 9 の結果から、用いる多面体状錯体の大きさにより、生成するシリカナノ粒子の大きさ（分子量）を制御できることがわかった。いずれの場合においても、多分散度 (M_w/M_n) は 1.013 以下であった。

[0191] 〈透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察〉

図 12 に、シリカナノ粒子内包錯体の TEM 観察図を示す。

図 12 の a は、実施例 6 のシリカナノ粒子内包錯体の TEM 観察図、b は実施例 6 のシリカナノ粒子内包錯体の EDS (エネルギー分散 X 線分光法) スペクトル図、c は実施例 9 で得られたシリカナノ粒子内包錯体の TEM 観察図である。

図 11 b では、Si 原子と Pd 原子の両方が観察された (なお、Cu は TEM サンプルグリッド由来のものである。) 。

内包されたシリカナノ粒子の平均直径は 4.0 nm であった。

産業上の利用可能性

[0192] 本発明の超微粒子内包遷移金属錯体に内包される金属酸化物微粒子は、均一な大きさからなる数ナノメートル径の超微粒子であり、研磨剤やコーティング剤、触媒担体など様々な用途に用いることができる。

請求の範囲

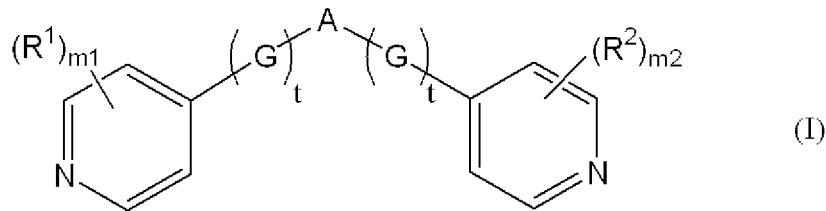
- [請求項1] 中空の殻を有する多面体状遷移金属錯体であって、前記中空の殻が、 n_1 個 (n_1 は、6～60の整数を表す。)の遷移金属原子と、 $2(n_1)$ 個の二座有機配位子とから形成されてなり、前記二座有機配位子が、連結基を介してポリヒドロキシ化合物の基を有するものであり、かつ、前記ポリヒドロキシ化合物の基が中空の殻内部に配向するように形成されている多面体状遷移金属錯体。
- [請求項2] 中空の殻を有する多面体状遷移金属錯体であって、前記中空の殻が n_2 個 (n_2 は、6、12、24、30または60である。)の遷移金属原子と、 $2(n_2)$ 個の二座有機配位子とから形成されてなり、前記二座有機配位子が、連結基を介してポリヒドロキシ化合物の基を有するものであり、かつ、前記ポリヒドロキシ化合物の基が中空の殻内部に配向するように形成されている多面体状遷移金属錯体。
- [請求項3] 遷移金属化合物 (M') と、連結基を介してポリヒドロキシ化合物の基を有する二座有機配位子 (L) とから、前記ポリヒドロキシ化合物の基が中空の殻内部に配向するように自己組織的に形成されてなる、式： $M_{n_1}L_{2(n_1)}$ (M は遷移金属原子を表し、 n_1 は、6～60の整数であり、 M 同士、 L 同士は、それぞれ同一であっても、相異なっても良い。) で表される化合物である請求項1に記載の多面体状遷移金属錯体。
- [請求項4] 遷移金属化合物 (M') と、連結基を介してポリヒドロキシ化合物の基を有する二座有機配位子 (L) とから、前記ポリヒドロキシ化合物の基が中空の殻内部に配向するように自己組織的に形成されてなる、式： $M_{n_2}L_{2(n_2)}$ (M は遷移金属原子を表し、 n_2 は、6、12、24、30または60であり、 M 同士、 L 同士は、それぞれ同一であっても、相異なっても良い。) で表される請求項2に記載の多面体状遷移金属錯体。
- [請求項5] 前記ポリヒドロキシ化合物がグルコースである請求項1～4のいづ

れかに記載の多面体状遷移金属錯体。

[請求項6] 多面体状遷移金属錯体を構成する遷移金属原子が、Ti、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ru、Rh、Pd、Cd、Os、Ir及びPtからなる群から選ばれる一種であることを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の多面体状遷移金属錯体。

[請求項7] 前記二座有機配位子が、式(I)

[化1]

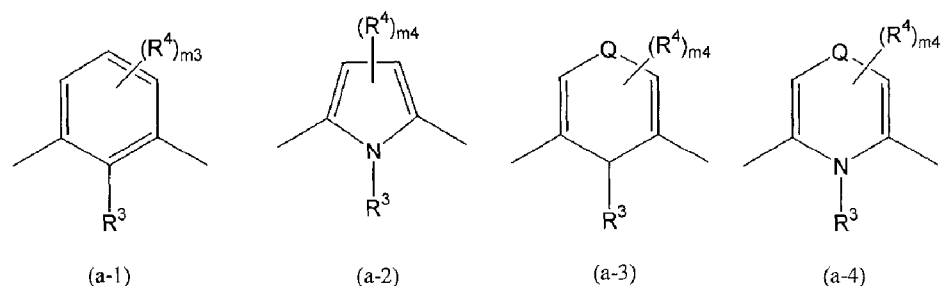


[式中、R¹、R²はそれぞれ独立して、ハロゲン原子、置換されていても良いアルキル基、置換されていても良いアルコキシル基、シアノ基またはニトロ基を表す。

m₁、m₂はそれぞれ独立して、0～4の整数を表す。m₁、m₂が2以上のとき、R¹同士、R²同士はそれぞれ同一であっても、相異なっても良い。

Aは、下記式(a-1)～(a-4)

[化2]



[R³は、末端にポリヒドロキシ化合物が結合した置換基を表す。

R⁴は、ハロゲン原子、置換されていても良いアルキル基、置換されていても良いアルコキシル基、シアノ基またはニトロ基を表す。

m₃は0～3の整数を表し、m₄は0～2の整数を表す。m₃が2

以上、 m_4 が2のとき、複数個の R^4 は同一であっても、相異なっても良い。

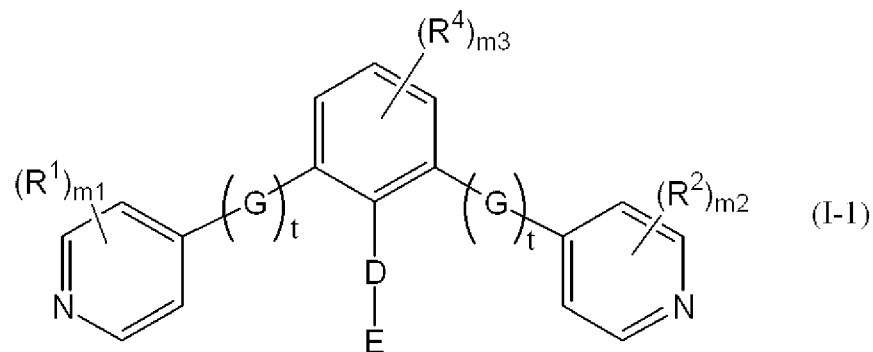
Qは、 $-N_{r_1}-$ (r_1 は、水素原子、アルキル基、アリール基若しくはアシル基を表す。)、 $-O-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-S-$ 、または $-SO_2-$ を表す。) で表される基を示し、

Gは、エチニレン基またはp-フェニレン基を表し、 t は0~6の整数を表す。 t が2以上のとき、複数のG同士は同一であっても相異なってもよい。]

で示される化合物である、請求項1~6のいずれかに記載の多面体状遷移金属錯体。

[請求項8] 前記二座有機配位子が、式(I-1)

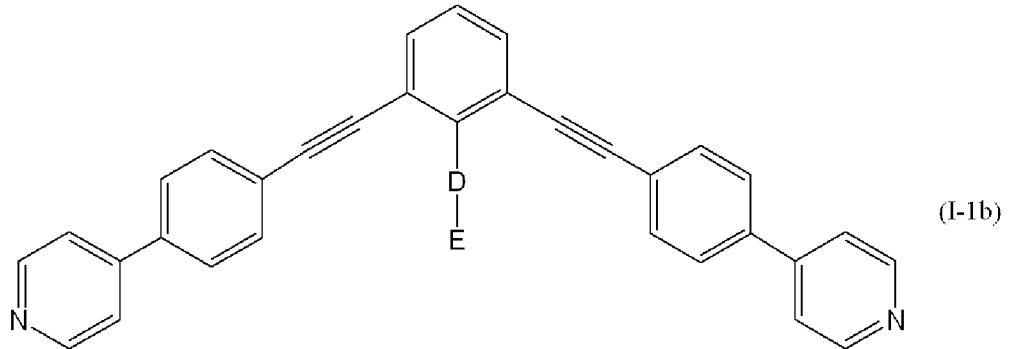
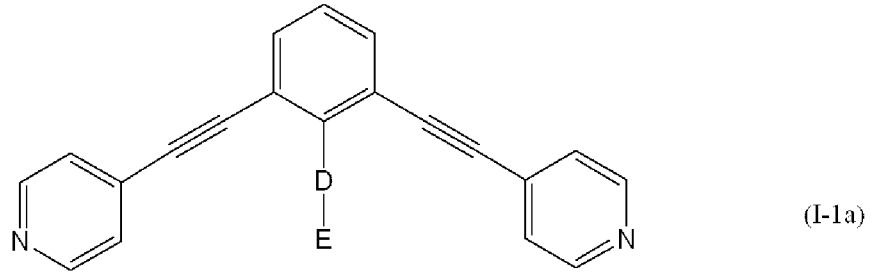
[化3]



(式中、G、 t 、 R^1 、 R^2 、 R^4 、 m_1 、 m_2 および m_3 は前記と同じ意味を表す。Dは連結基を表し、Eはポリヒドロキシ化合物の基を表す。) で示される化合物である、請求項1~6のいずれかに記載の多面体状遷移金属錯体。

[請求項9] 前記二座有機配位子が、式(I-1a)、式(I-1b)

[化4]



(式中、D、Eは前記と同じ意味を表す。)

で示される化合物である請求項8に記載の多面体状遷移金属錯体。

[請求項10] 請求項1～9に記載の多面体状遷移金属錯体の中空の殻内部に、金属酸化物の超微粒子が内包されていることを特徴とする、超微粒子内包遷移金属錯体。

[請求項11] 前記金属酸化物が、ケイ素、チタン、ジルコニウム、アルミニウム、またはホウ素の酸化物であることを特徴とする、請求項10に記載の超微粒子内包遷移金属錯体。

[請求項12] 前記金属酸化物の(重量平均分子量) / (数平均分子量)の値が1～1.05であることを特徴とする請求項10または11に記載の超微粒子内包遷移金属錯体。

[請求項13] 請求項10～12のいずれかに記載の超微粒子内包遷移金属錯体の製造方法であって、前記多面体状遷移金属錯体の溶媒溶液に、所定量の金属アルコキシドを添加する工程を有することを特徴とする超微粒子内包遷移金属錯体の製造方法。

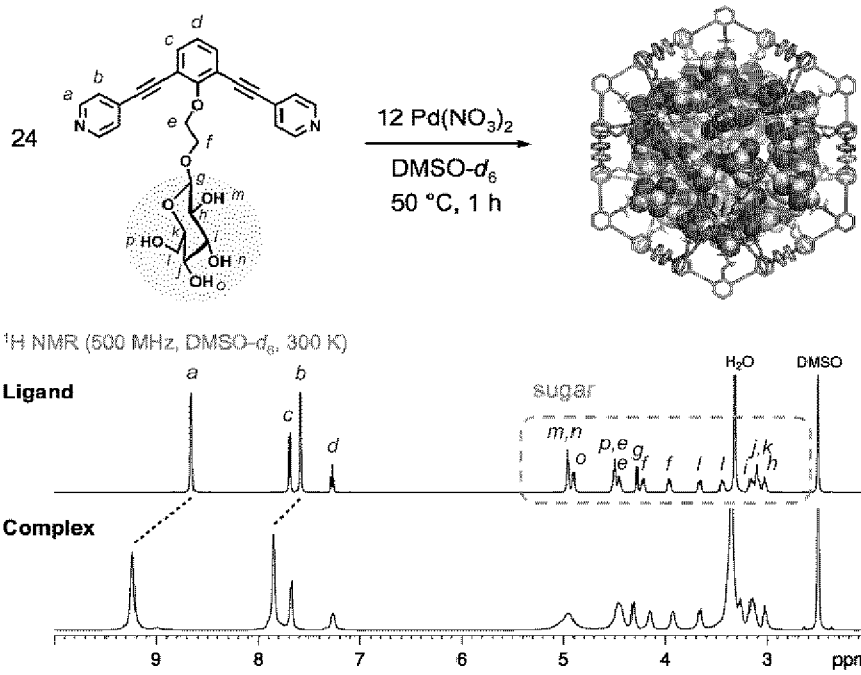
[請求項14] 金属アルコキシドが、式： $(R^5)_a M^1 (OR^6)_b$ (式中、 M^1 は

ケイ素原子、チタン原子、ジルコニウム原子、アルミニウム原子、またはホウ素原子を表し、 R^5 は炭素数1～6のアルキル基を表し、 R^6 は炭素数1～6のアルコキシ基で置換されていてもよい炭素数1～6のアルキル基を表し、 a は0、1または2を表し、 b は2、3または4を表し、 $a + b$ は M^1 の原子価を表す。)で示される化合物である請求項13に記載の超微粒子内包遷移金属錯体の製造方法。

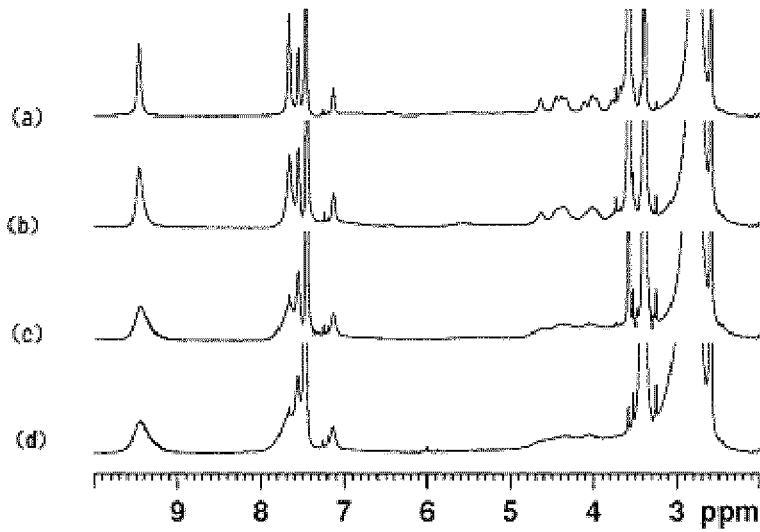
[請求項15] 金属アルコキシドを、多面体状遷移金属錯体1モルに対して、72～500倍モル添加することを特徴とする請求項13または14に記載の超微粒子内包遷移金属錯体の製造方法。

[請求項16] 金属アルコキシドの添加量を変化させることにより、收容される金属酸化物超微粒子の分子量を制御することを特徴とする、請求項13～15のいずれかに記載の超微粒子内包遷移金属錯体の製造方法。

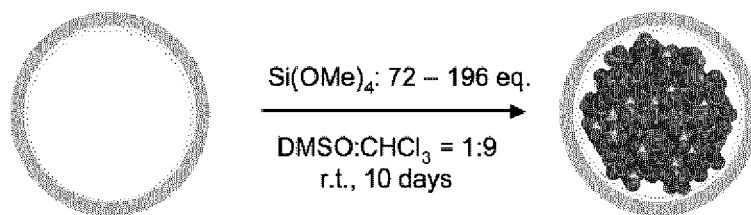
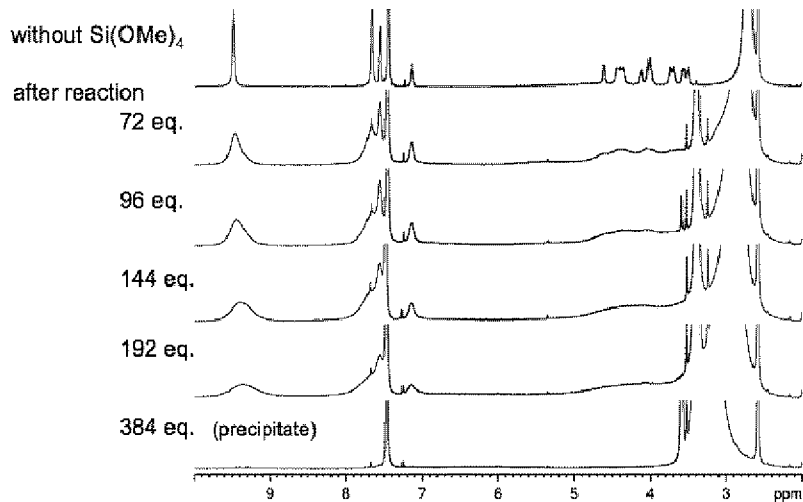
[圖1]



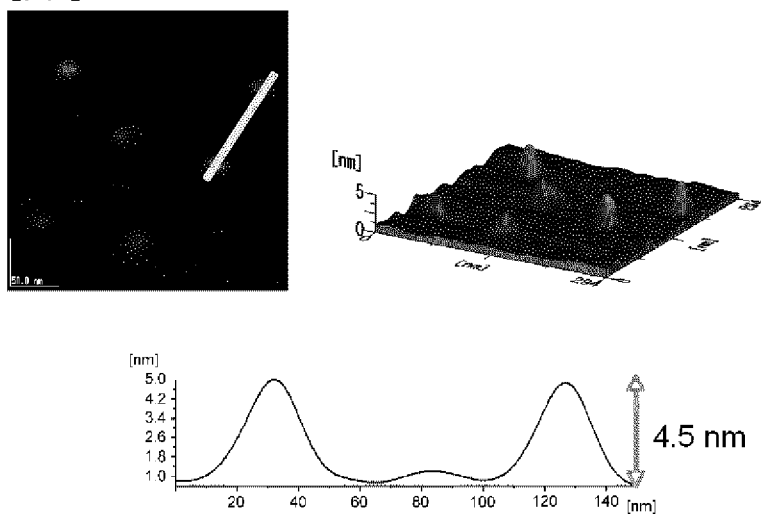
[圖2]



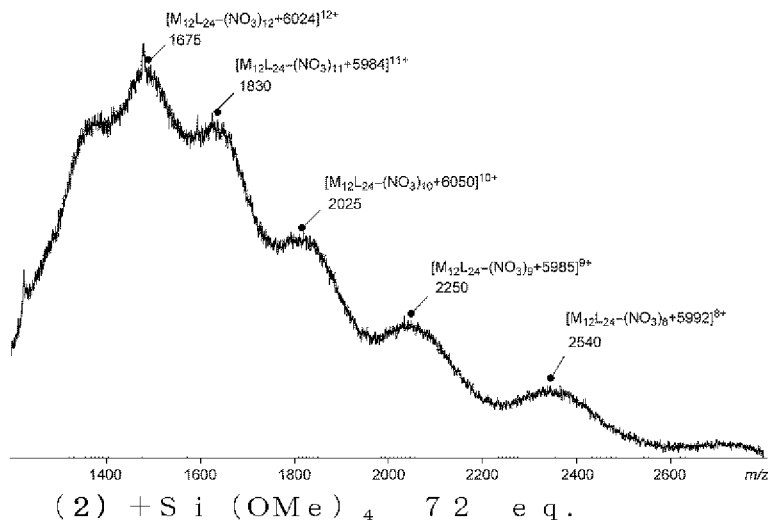
[圖3]


 $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, 300 K, $\text{DMSO-}d_6$: $\text{CDCl}_3 = 1:9$)


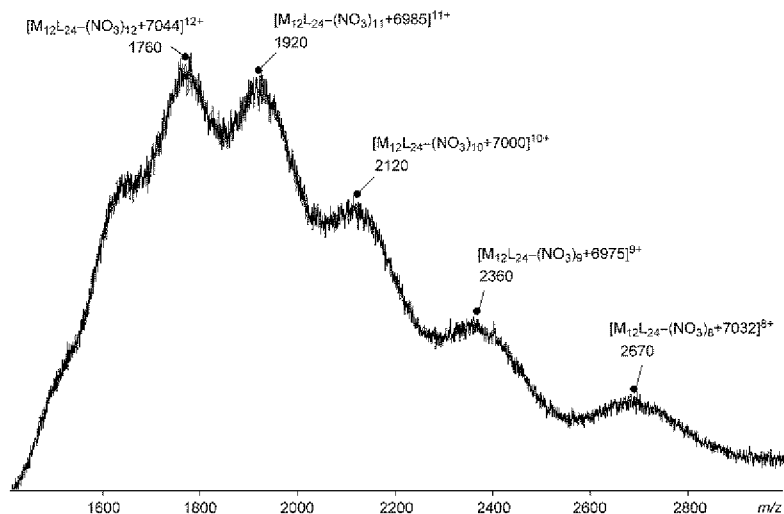
[圖4]



[圖5]

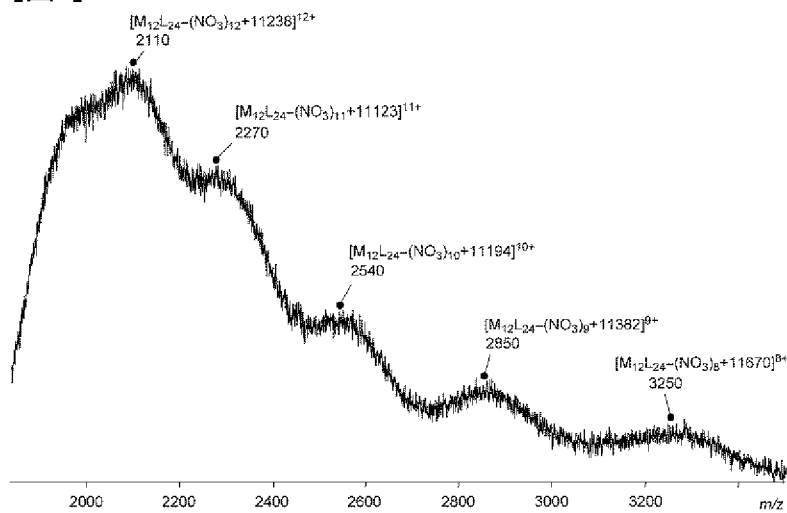


[図6]



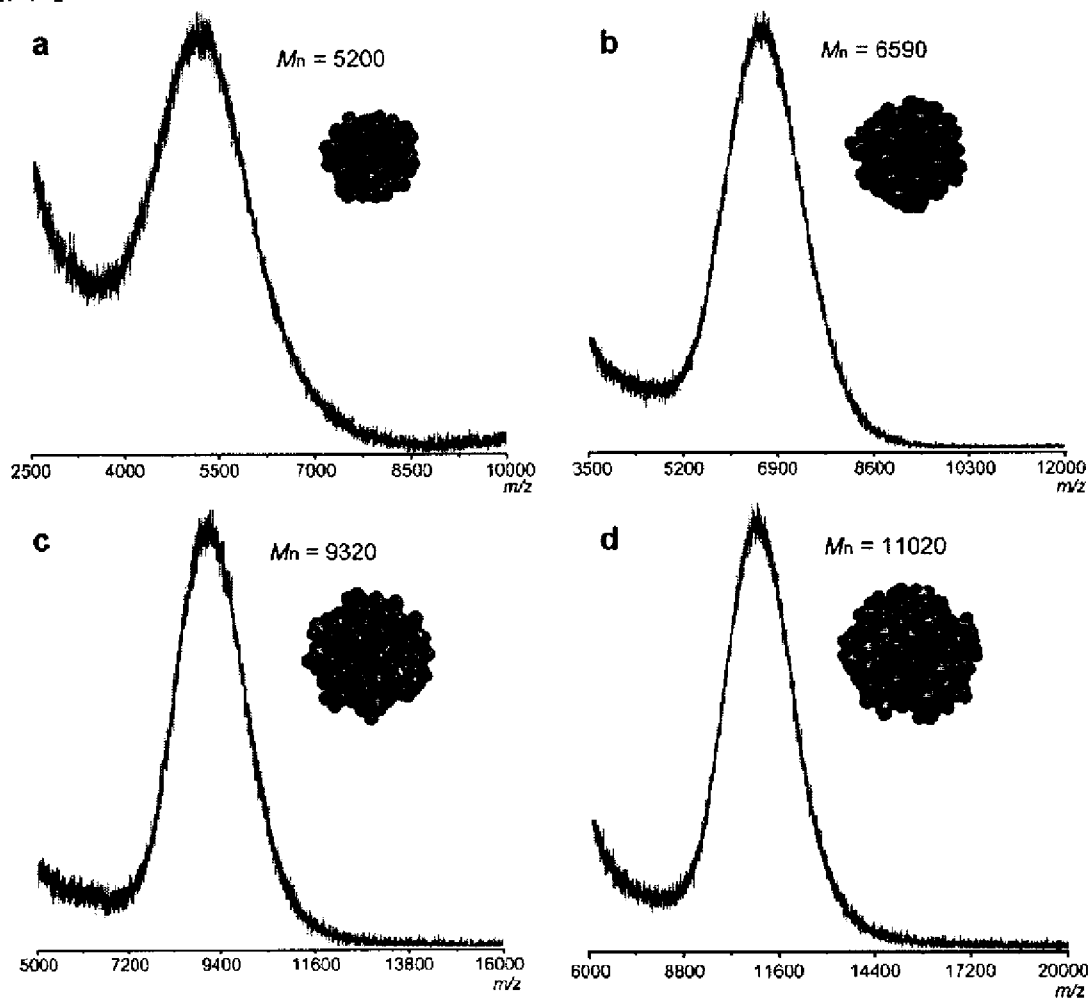
(2) + Si (OMe)₄ 96 eq.

[図7]

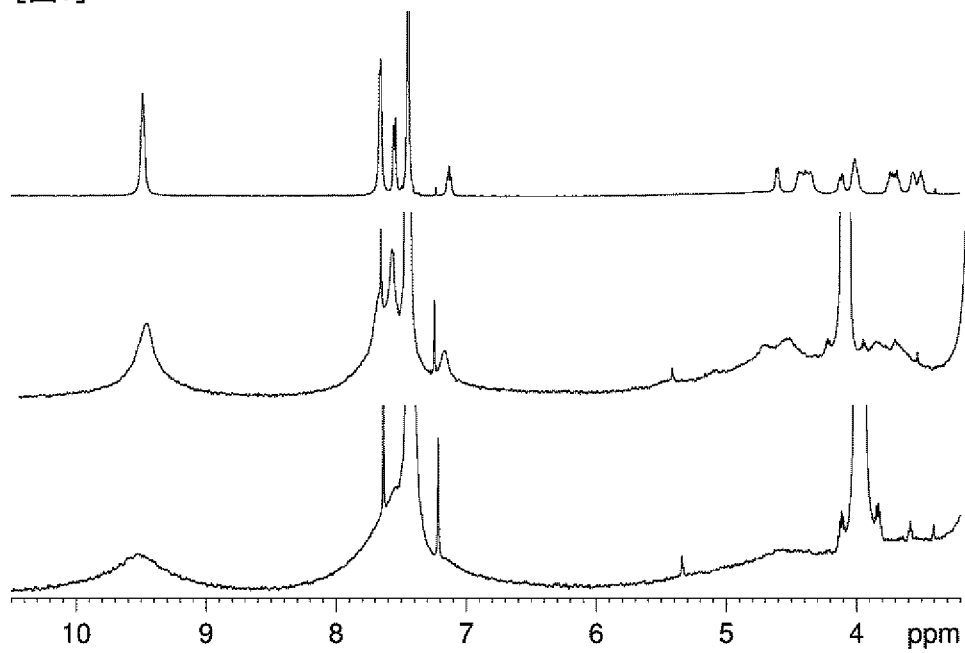


(2) + Si (OMe)₄ 192 eq.

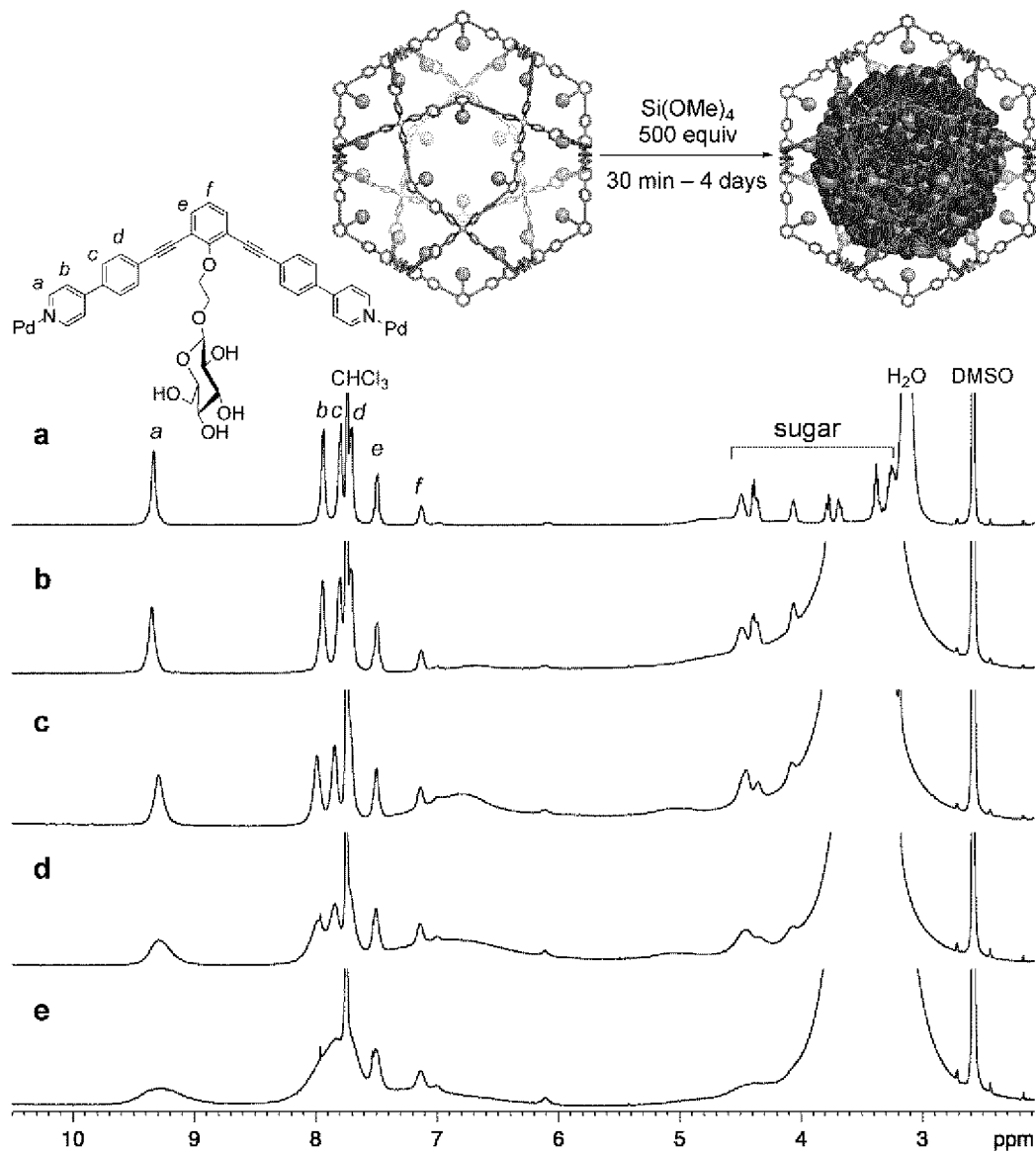
[圖8]



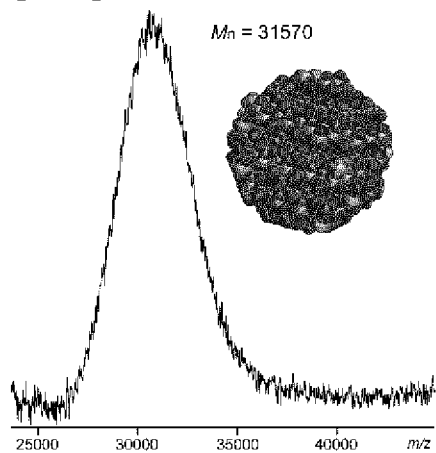
[圖9]



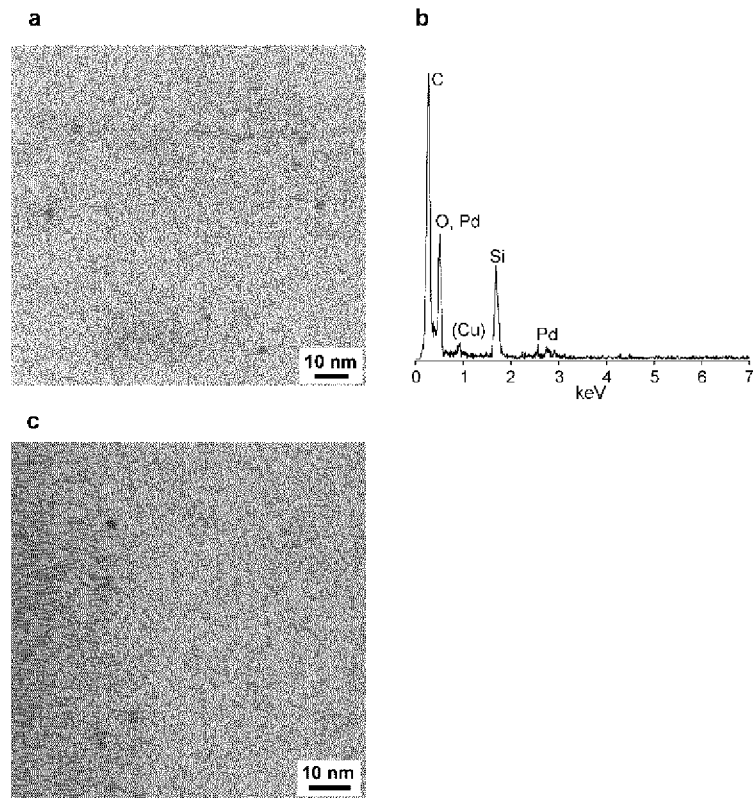
[圖10]



[圖11]



[12]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/054008

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER <i>C07H15/26(2006.01) i, C01B33/18(2006.01) i, C07F15/00(2006.01) n</i>												
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC												
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) <i>C07H15/26, C01B33/18, C07F15/00</i>												
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched <table border="0"> <tr> <td>Jitsuyo Shinan Koho</td> <td>1922-1996</td> <td>Jitsuyo Shinan Toroku Koho</td> <td>1996-2010</td> </tr> <tr> <td>Kokai Jitsuyo Shinan Koho</td> <td>1971-2010</td> <td>Toroku Jitsuyo Shinan Koho</td> <td>1994-2010</td> </tr> </table>			Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2010	Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2010	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2010		
Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2010									
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2010	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2010									
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) <i>CA/REGISTRY (STN), JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamII)</i>												
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT												
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.										
P, X	SUZUKI, K. et al, Template synthesis of precisely monodisperse silica nanoparticles within self-assembled organometallic spheres, <i>Nature Chemistry</i> , 2010.Jan, Vol.2, No.1, p.25-29	1-16										
X Y	KAMIYA, N. et al, Saccharide-Coated M12L24 Molecular Spheres That Form Aggregates by Multi-interaction with Proteins, <i>Journal of the American Chemical Society</i> , 2007, Vol.129, No.13, p.3816-3817	1-9 10-16										
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.												
* Special categories of cited documents: <table border="0"> <tr> <td>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</td> <td>“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</td> </tr> <tr> <td>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</td> <td>“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</td> </tr> <tr> <td>“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</td> <td>“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</td> </tr> <tr> <td>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</td> <td>“&” document member of the same patent family</td> </tr> <tr> <td>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</td> <td></td> </tr> </table>			“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention	“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date	“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone	“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art	“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	“&” document member of the same patent family	“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	
“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention											
“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date	“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone											
“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art											
“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	“&” document member of the same patent family											
“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed												
Date of the actual completion of the international search 11 May, 2010 (11.05.10)		Date of mailing of the international search report 25 May, 2010 (25.05.10)										
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer										
Facsimile No.		Telephone No.										

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/054008

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2004-155660 A (JAPAN SCI & TECHNOLOGY AGENCY),	1-8
Y	03 June 2004 (03.06.2004), entire text; particularly, claims & JP 3892796 B2	10-16
Y	JP 2007-015947 A (UNIV TOKYO), 25 January 2007 (25.01.2007), entire text; particularly, claims (Family: none)	10-16
Y	JP 2008-214294 A (UNIV TOKYO), 18 September 2008 (18.09.2008), entire text; particularly, claims (Family: none)	10-16
Y	Yurii A. Shchipunov et al, Hybrid Polysaccharide-Silica Nanocomposites Prepared by the Sol-Gel Technique, Langmuir, 2004, Vol.20, No.10, p3882-3887	10-16
Y	Jong Hwa Jung et al, Sol-gel transcription of novel sugar-based superstructures composed of sugar-integrated gelators into silica: creation of a lotus-shaped silica structure, Chem. Commun., 2000, p2343-2344	10-16
A	JP 2006-248819 A (JAPAN SCI & TECHNOLOGY AGENCY), 21 September 2006 (21.09.2006), entire text; particularly, claims (Family: none)	10-16
P,X	Kosuke SUZUKI et al., "Chuku Kyujo Sakutai o Mochiita Tanbunsan Silica Nano Ryushi no Gosei", Polymer Preprints, Japan(CD-ROM) vol.58, no.2 Disk1, Page.ROMBUNNO.2C-16 (2009.09.01)	1-16
A	JP 2000-086683 A (JAPAN SCI & TECHNOLOGY AGENCY), 28 March 2000 (28.03.2000), entire text; particularly, claims; paragraph [0022] & JP 3846522 B2	10-16

1) With respect to claims 1-16, the statements "the bidentate organic ligands have groups of a polyhydroxy compound through linking groups" and "having been formed so that the groups of a polyhydroxy compound are oriented inward in the hollow shell" clarify neither the basic framework of the polyhedral transition metal complex of the invention, which has hollow shells constituted of transition metal atoms and bidentate organic ligands, nor the linking structure nor the structure of the polyhydroxy compound. It is unclear as to what chemical structure enables a transition metal complex to become "a polyhedral state having hollow shells" and come into the state in which "groups of a polyhydroxy compound are oriented inward in the hollow shells". A basic chemical structure for imparting said properties has not been specified. As a result, the invention is unclear.

2) With respect to the polyhedral transition metal complex having hollow shells of claims 1-16, the chemical structure of the metal complex of the invention has not been sufficiently specified in the claims, as stated in 1). This means that when the functional statements, which themselves are unclear, are excluded, the claims involve transition metal complexes having a vast number of chemical structures. In the description, however, chemical structures of formula (I) are described as the only examples of the bidentate organic ligands. The specific production examples given in the description are limited to ones for compounds in which the bidentate organic ligands are (I-1a) or (I-1b) and R3 is glucopyranosyloxyethoxy, and the production examples for the metal complex and for the metal complex containing ultrafine particles therein are limited to ones using those compounds.

Even when the statements given in those production examples and general formula (I) are taken into account, the invention is not considered to be supported by the description, except the invention in which the bidentate organic ligands satisfy formula (I) and R3 is a structure including glucose bonded through a specific linking group.

Therefore, this international search report was made based on the results of a search made mainly for the metal complexes which are supported by and disclosed in the description, that is, ones obtained from bidentate organic ligands within the specific range.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C07H15/26(2006.01)i, C01B33/18(2006.01)i, C07F15/00(2006.01)n		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C07H15/26, C01B33/18, C07F15/00		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2010年 日本国実用新案登録公報 1996-2010年 日本国登録実用新案公報 1994-2010年		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語) CA/REGISTRY (STN), JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamII)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
PX	SUZUKI, K. et al, Template synthesis of precisely monodisperse silica nanoparticles within self-assembled organometallic spheres, Nature Chemistry, 2010, Jan, Vol.2, No.1, p.25-29	1-16
X	KAMIYA, N. et al, Saccharide-Coated M12L24 Molecular Spheres That Form Aggregates by Multi-interaction with Proteins, Journal of the American Chemical Society, 2007, Vol.129, No.13, p.3816-3817	1-9
Y		10-16
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 11.05.2010	国際調査報告の発送日 25.05.2010	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 渕野 留香 電話番号 03-3581-1101 内線 3492	4 P 9048

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y	JP 2004-155660 A (JAPAN SCI & TECHNOLOGY AGENCY) 2004.06.03, 全文 特に特許請求の範囲 &JP 3892796 B2	1-8 10-16
Y	JP 2007-015947 A (UNIV TOKYO) 2007.01.25, 全文 特に特許請求の範囲 (ファミリーなし)	10-16
Y	JP 2008-214294 A (UNIV TOKYO) 2008.09.18, 全文 特に特許請求の範囲 (ファミリーなし)	10-16
Y	Yurii A. Shchipunov et al, Hybrid Polysaccharide-Silica Nanocomposites Prepared by the Sol-Gel Technique, Langmuir, 2004, Vol.20, No.10, p3882-3887	10-16
Y	Jong Hwa Jung et al, Sol-gel transcription of novel sugar-based superstructures composed of sugar-integrated gelators into silica: creation of a lotus-shaped silica structure, Chem. Commun., 2000, p2343-2344	10-16
A	JP 2006-248819 A (JAPAN SCI & TECHNOLOGY AGENCY) 2006.09.21, 全文 特に特許請求の範囲 (ファミリーなし)	10-16
PX	鈴木康介ら, 中空球状錯体を用いた単分散シリカナノ粒子の合成, 高分子学会予稿集(CD-ROM) Vol.58, No.2 Disk1, Page. ROMBUNNO.2C-16 (2009.09.01)	1-16
A	JP 2000-086683 A (JAPAN SCI & TECHNOLOGY AGENCY) 2000.03.28, 全文 特に特許請求の範囲及び段落22 &JP 3846522 B2	10-16

1) 請求項1-16に関し、「二座有機配位子が、連結基を介してポリヒドロキシ化合物の基を有する」、「前記ポリヒドロキシ化合物の基が中空の殻内部に配向するように形成されている」なる記載からは、遷移金属原子と、二座有機配位子とから形成される中空の殻を有する本発明の多面体状遷移金属錯体の基本骨格も、連結構造もポリヒドロキシ化合物の構造も明らかではないし、どのような化学構造を有していれば、「中空の殻を有する多面体状」となり、また、「ポリヒドロキシ化合物の基が中空の殻内部に配向する」のか、当該性質を発揮するための基本化学構造の特定がなされていない結果、本発明は不明確となっている。

2) 請求項1-16の、中空の殻を有する多面体状遷移金属錯体に関し、1)でも述べたとおり、本請求項には、本発明の金属錯体の化学構造が十分特定されておらず、それ自体不明瞭な機能的な記載を除けば、膨大な化学構造のものが包含されることとなるが、本明細書には、本発明の二座有機配位子として式(I)の化学構造が記載され、また、二座有機配位子が(I-1a)あるいは(I-1b)である場合であって、R3がグルコピラノシルオキシエトキシ基である場合の化合物の具体的製造例および、当該化合物を利用した金属錯体及び超微粒子内包金属錯体の製造例が記載されるのみである。

そして、当該製造例及び一般式(I)の記載をもってしても、本発明が式(I)を満足し、かつ、R3が特定の連結基を介してグルコースが連結された構造の二座有機配位子である場合の発明以外は、明細書に裏付けられているとはいえない。

したがって、この国際調査報告は、明細書に裏付けられ、また、開示されている、上記特定の範囲の二座有機配位子から得られる金属錯体を中心に行った調査結果に基づいて作成された。