

アセチレン π 配位を基盤とした多面体型錯体群の対アニオン交換による拡張

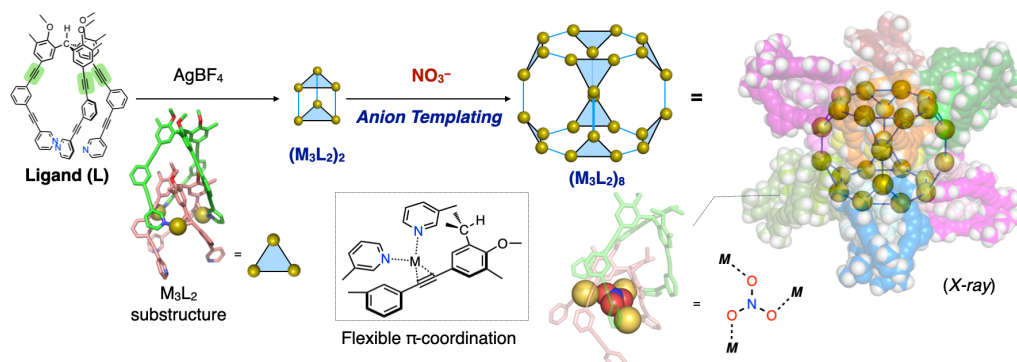
(東大院工¹・分子研²) ○阿部 真大¹・堂本 悠也¹・藤田 誠^{1,2}

Anion-controlled Expansion of Coordination Polyhedra Based on Acetylene π -coordination
(¹Graduate School of Engineering, The University of Tokyo, ²Institute for Molecular Science)
○Masahiro Abe¹, Yuya Domoto¹, Makoto Fujita^{1,2}

Metal-coordination nanostructures have been dominantly achieved by utilizing strong interactions between metals and well-known coordination donors such as pyridyl groups and carboxylates. On the other hand, we found that self-assembly of monovalent metals and propeller-shaped tridentate ligand (L), having acetylene spacers, afforded $(M_3L_2)_n$ -type three-dimensional assemblies ($n = 2, 4, 6$),^[1] which were stabilized by metal-acetylene coordination. Here, we will present further investigation to form cubic octamer $(M_3L_2)_8$, which has a capsular structure with an expanded cavity, via anion templation.

Keywords : Self-assembly; Supramolecules; Interlocked Structures; Coordination; Silver complexes

配位駆動による自己集合の系においてはピリジル基のような比較的強い配位ドナーが用いられ、不飽和結合化学種などを用いる例は極めて稀である。一方我々は最近、アセチレンspacerを有するプロペラ型三座配位子Lを一価金属イオンと自己集合させることで、金属—アセチレン相互作用によって安定化された $(M_3L_2)_n$ 組成をもつ新たな空孔錯体群($n = 2, 4, 6$)の構築に成功した^[1]。さらに本研究では、内部に包接されるアニオンを交換し構造を調節することで、より他成分からなる多面体型錯体の構築に取り組んだ。ニトロメタン溶媒中において配位子LとAg(I)塩を混合し二量体 $(Ag_3L_2)_2$ を構築したのち、硝酸イオンを添加し構造変換を行うことで、 M_3L_2 型の部分構造が立方体に集積した八量体型錯体 $(Ag_3L_2)_8$ が得られた。単結晶X線構造解析の結果、内部空孔は低次の多面体錯体($n = 4, 6$)と比べて拡張され、また柔軟な π 配位の性質に基づき構造が変化することが明らかとなった。



[1] (a) Y. Domoto, M. Abe, T. Kikuchi, M. Fujita, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 3450-3454; (b) Y. Domoto, M. Abe, K. Yamamoto, T. Kikuchi, M. Fujita, *Chem. Sci.* **2020**, *11*, 10457-10460.