

電子豊富な π 平面を有する配位子を用いたケージ型ナノポーラス金属錯体の構造と物性

(名大院工¹) ○黒野 巧己¹・日下 心平¹・井口 弘章¹・松田 亮太郎¹

Structures and properties of cage-shaped nanoporous metal complexes with electron-rich π -plane ligands (¹*Graduate School of Engineering, Nagoya University*) ○Takumi Kurono,¹ Shinpei Kusaka,¹ Hiroaki Iguchi,¹ Ryotaro Matsuda¹

Accumulated π -conjugated molecules exhibit unique luminescent and electrochemical properties due to intermolecular π - π interactions and conformation changes of molecules. Thus, controlling their spatial arrangement has been widely studied. A Metal-Organic Cage (MOC), a discrete molecular nanoporous metal complex (NMC), has internal nanospaces. The desired framework structure can be easily constructed by appropriately combining metal ions and organic ligands. In this study, we focused on MOCs using Zr complexes as building blocks characterized by high stability and the ability to create two types of structures, a tetrahedral (4-vertex) and a cigar (2-vertex). We aimed to develop new properties by controlling the spatial arrangement of molecules inside and outside the MOC by introducing π -conjugated molecules into the Zr-MOC. A cigar-shaped MOC was synthesized from redox-active dicarboxylate ligands and Zr(IV) ions, and the structure was characterized by single-crystal X-ray structure analysis and ESI-MS measurements. The obtained MOCs showed different luminescence from that of the bare ligand.

Keywords : *Nanoporous Metal Complex*

固体中などに集積された π 共役系分子は、分子間の π - π 相互作用や分子のコンフォメーションの変化などによって、単分子とは異なる発光特性や電気化学特性を発現することから、その空間配置の制御が研究されている。ナノポーラス金属錯体(NMCs)の中でもディスクリートな分子である Metal-Organic Cage (MOC)は、内部にナノ空間を有し、その構成要素である金属イオンと有機配位子を適切に組み合わせることで目的の骨格構造を容易に構築することができる。本研究では、高い安定性と、四面体型(4頂点)と葉巻型(2頂点)の2種類の構造を作り分けられるという特徴を有する Zr 錯体をビルディングブロックとした MOC に注目し、 π 共役系分子の Zr-MOC への導入により MOC 内外での分子の空間配置を制御することによって、新たな特性の開拓を目指した。実際、酸化還元特性を有するジカルボン酸有機配位子および Zr(IV)イオンを用いて新規 MOC を合成し、単結晶 X 線結晶構造解析および ESI-MS で葉巻型の構造の MOC が生成していることを明らかにした。また、得られた MOC が配位子とは異なる発光を示すことを明らかにした。