スマネン誘導体から成るπ曲面空間を持つかご状錯体の構築

(阪大院工¹・阪大 ICS-OTRI²) ○窪田 信司¹・燒山 佑美¹,²・櫻井 英博¹,² Construction of Sumanene-based Cage Complex with Curved-π Space(¹Graduate School of Engineering, Osaka University, ²ICS-OTRI, Osaka University) ○ Shinji Kubota,¹ Yumi Yakiyama,¹,² Hidehiro Sakurai¹,²

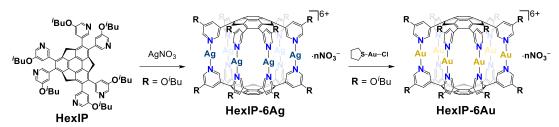
Sumanene, the curved π -conjugated molecule, has unique electronic and structural properties derived from its bowl structure. We have previously reported the preparation of confined curved- π space using effective coordination of hexapyridylsumanene to T_d or O_h metal ions. To obtain more information about the hosting ability of such a curved- π space, here we report the synthesis of a sumanene-based cage complex using metal ions with linear coordination geometry.

The caged silver complex $[Ag_6(HexIP)_2]^{6+}$ (**HexIP-6Ag**) was synthesized by the reaction of **HexIP** with silver nitrate. Furthermore, the above Ag(I) complex was converted to the corresponding gold complex $[Au_6(HexIP)_2]^{6+}$ (**HexIP-6Au**) by applying chloro(tetrahydrothiophene)gold(I).

Keywords: Sumanene; Curved- π Conjugated molecule; Self-Assembly; Cage Complex; Silver Complex

曲面 π 共役分子スマネンはお椀構造に由来した特異な電子的・構造的性質を有している。これまで、そのピリジン 6 置換体が金属イオンへの配位により、球状の閉じた空間を構築することを明らかにしている 1 。こうした π 曲面空間内部においては、 C_{60} 等の選択的なゲスト包接やホスト-ゲスト相互作用による特異な物性・反応性の発現が期待される。そこで本研究では、新たにスマネン骨格を有する配位子 HexIP を設計し、直線形二配位金属イオンと作用させることによるかご状錯体の合成を試みた。

HexIP に対し、クロロホルム/アセトニトリル混合溶媒中、硝酸銀(I)を作用させることによって、かご状銀錯体[$\mathbf{Ag_6}(\mathbf{HexIP})_2$]⁶⁺ (**HexIP-6Ag**) を得た。さらに **HexIP-6Ag** に対し、クロロ(テトラヒドロチオフェン)金(I)を作用させることで、その銀(I)イオンがすべて金(I)イオンへと置き換わった[$\mathbf{Au_6}(\mathbf{HexIP})_2$]⁶⁺ (**HexIP-6Au**)が得られることを見出した。



1) Y. Yakiyama, T. Hasegawa, H. Sakurai, J. Am. Chem. Soc. 2019, 141, 18099.