

金属 π 配位の協働による高度に絡まった構造をもつナノ空孔錯体群の創製

(東大院工) ○堂本 悠也

Self-Assembly of Highly-Entangled Nanostructures by Collaborative Metal π -Coordination
(Graduate School of Engineering, The University of Tokyo) ○Yuya Domoto

In this lecture, our recent efforts toward development of a new strategy for synthesis of huge coordination structures with higher molecular complexity will be presented. Collaborative works of inherently weak and loosely directed π -coordination, between metal ions and carbon-carbon unsaturated bonds, with other coordination bonds realize unique nanostructures determined by synchrotron X-ray and NMR analyses. Mainly discussed discrete $(M_3L_2)_n$ ($M = Cu(I), Ag(I)$) polyhedra with propeller-shaped tripodal ligands (L) exhibited highly entangled structures based on trifurcate motifs, which are beyond the conventional molecular entanglements including knots and links, probably derived from highly tolerant and flexible nature of the metal-acetylene π -coordination.

Keywords : Self-assembly; Coordination; Silver; Acetylene; Supramolecules

金属配位を駆動力としたナノサイズ自己集合は近年、様々な性質や機能を示す分子構造の形成を可能としてきたが、用いられる配位ドナーは強い結合力と方向規定性を示す少数の複素環や含酸素ドナーにはほぼ限られてきた。これに対し我々は最近、金属イオン(M)と炭素-炭素不飽和結合間にはたらく π 配位に着目し、比較的結合力が弱いものの緩やかな方向規定性をもつ π 配位の集積、および他の配位との協働を基盤とした自己集合を開拓している。

当初、プロペラ型の三座配位子 L と 1 価金属イオン ($M = Cu^I, Ag^I$) を重ニトロメタン中において錯形成させたところ、 M_6L_4 組成の錯体 (Fig. 1, $M = Cu^I$) が形成されたことが溶液中における NMR、および単結晶 X 線構造解析から明らかとなった^[1]。本錯体は三つ又配位子からなる[2]カテナンと類似した構造を示すものの、銅-アセチレン π 配位により全てのユニットが連結されている点で全く異なる類の 3 次元構造を有する分子であることがわかった。一方で M_6L_4 構造は、2 つの配位子が重なったサブユニット M_3L_2 が π 配位により安定化され、これが 2 量化した構造 $((M_3L_2)_2)$ と捉えることができる。

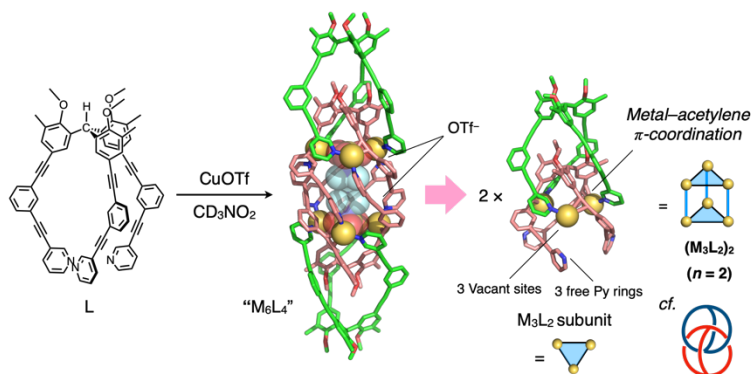


Fig. 1

この知見に基づき、 M_3L_2 サブユニットのさらなる多量化自己集合について探索を行うことで、さらに高次の $(M_3L_2)_n$ ($n = 4$ ($M = Cu^I$), 6 ($M = Ag^I$)) ディスクリート錯体をそれぞれ選択的に構築することに成功した (Fig. 2a)。さらには、硝酸イオンへの対アニオン交換による M_3L_2 ユニットのさらなる安定化を経ることで、立方体型の $(M_3L_2)_8$ 錯体 ($M = Ag^I$) を得ることができた^[2,3]。また放射光 X 線構造解析から、一連の多面体構造に特異な点として、高度に絡まった 3 次元骨格を有することが明らかとなった (Fig. 2b)。すなわち、多面体の各頂点に配置された M_3L_2 ユニット同士が内側-外側の配位子同士でそれぞれ連結することにより、(特に $n \geq 4$ では) 各面上にトレフォイルノットあるいはソロモンリンクに類似した構造を含んだ絡まりが生じている。このような三つ又モチーフに基づく絡まり構造はこれまで系統的な合成例がほぼなく、従来のノットやリンクを含む分類を超えた新たなトポロジーに関連しており興味深い^[4,5]。

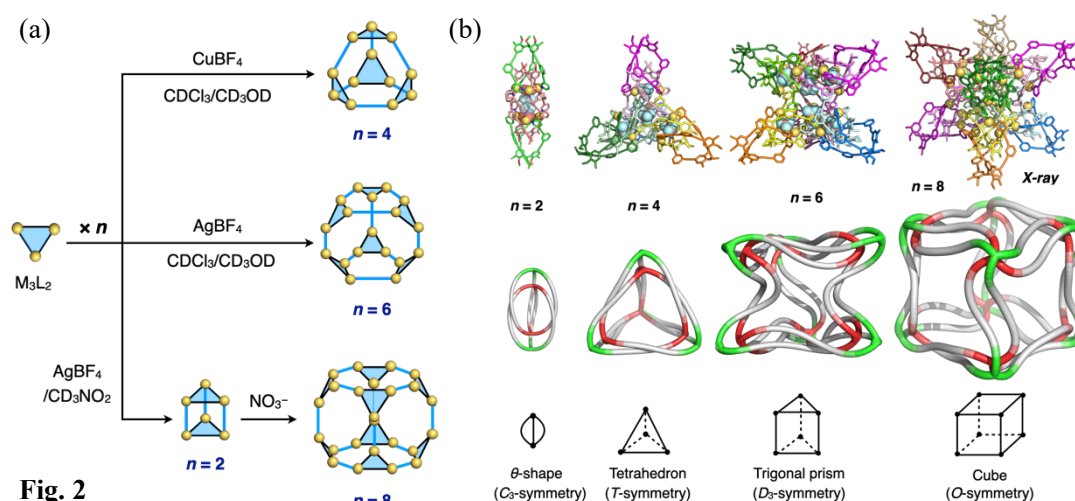


Fig. 2

本講演ではさらに金属 π 配位の柔軟性および許容性に基づく展開として、(i) $(M_3L_2)_n$ 多面体錯体の結晶相における無限ネットワークへの組み込み^[6]、(ii) 小さな不斉官能基の多数集積によるトポロジー的にキラルな多面体のらせん制御^[7]、(iii) 多面体への追加的金属挿入による構造変換、についても述べる。今後は、金属 π 配位に基づくナノ構造の構築戦略をさらに一般化することで、新たな未踏構造群や機能の創出を実現したい。

- [1] Y. Domoto, M. Abe, T. Kikuchi, M. Fujita, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 3450-3454.
- [2] Y. Domoto, M. Abe, M. Fujita, *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 8578-8582.
- [3] A. W. Heard, N. M. A. Speakman, J. R. Nitschke, *Nat. Chem.* **2021**, *13*, 824-826 (Highlight).
- [4] O'Keeffe, M. Treacy, M. M. J. *Acta Cryst. A*, **2020**, *76*, 611-621.
- [5] S. T. Hyde, M. E. Evans, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2022**, *119*, e2110345118.
- [6] Y. Domoto, M. Abe, K. Yamamoto, T. Kikuchi, M. Fujita, *Chem. Sci.* **2020**, *11*, 10457-10460.
- [7] Y. Domoto, K. Yamamoto, S. Horie, Z. Yu, M. Fujita, *submitted*.