

電子豊富な π 平面を有する配位子を用いたナノポーラス金属錯体の酸化還元反応と構造変化

(名大工¹・名大院工²) ○浅野 駿也¹・日下 心平^{1,2}・Susan Sen^{1,2}・松田 亮太郎^{1,2}

Structural Change and Redox Reactions of Nanoporous Metal Complexes Using Ligands with Electron-Rich π -Surface (¹*School of Engineering, Nagoya University*, ²*Graduate School of Engineering, Nagoya University*) ○Asano Shunya,¹ Shinpei Kusaka,^{1,2} Susan Sen,^{1,2} Ryotaro Matsuda^{1,2}

Stimuli-responsive materials can change their functions in response to external stimuli such as heat and light. In particular, molecularly-responsive materials which change their functions in response to an interaction with specific molecules are attracting attention because of the linkage between molecular recognition and functional change. We focused on nanoporous metal complexes (NMCs) as molecular-responsive materials. NMCs are porous materials formed by metal ions and organic ligands, and by appropriately selecting the constituent elements, it is possible to impart properties derived from each to the pores. Especially, NMCs having a flexible structure can change their structure by interaction with specific molecules, which can be utilized to function switch.

In this study, we synthesized the new molecular-responsive NMC with organic ligands having redox properties. The NMC has electron-rich π -surfaces and is stable in the absence of water, but undergoes structural changes in response to water to shift their redox potential, resulting in the reaction with oxygen. The structural change of the NMCs was evaluated by IR measurements and single-crystal X-ray structure analysis, and the correlation between the structural change and the redox potential was investigated by DFT calculations.

Keywords : Nanoporous Metal Complex, Metal-organic Frameworks, Redox

刺激応答性材料は、熱や光などの外部刺激に応じて機能を変化させる材料であり、中でも、特定の分子に応答して機能を変化させる分子応答性材料は、分子認識と機能変化が連携することから、次世代の機能性材料として注目を集めている。そこで、我々は分子応答性材料として、ナノポーラス金属錯体(NMCs)に着目した。NMCsは金属イオンと有機配位子により形成される多孔性材料であり、構成要素を適切に選択することで、各々に由来する物性を細孔内に付与することが可能である。中でも構造柔軟性を有するNMCsは、特定の分子との相互作用によって結晶構造が変化することが知られているため、これを用いた機能変換が可能になると期待される。

本研究では、酸化還元特性を有する有機配位子を用いて分子応答性を持つ新規 NMC を合成した。この NMC は電子豊富な π 平面を有し、非水条件では安定だが、水に応答して構造変化を起こすと酸化還元電位が変化し、酸素との反応を示した。その構造変化を IR 測定や単結晶 X 線構造解析によって評価するとともに、DFT 計算を通して構造変化と酸化還元電位の相関関係について検討を行った