ビアクリジン部位を有するナノポーラス金属錯体の合成と構造

(名大工¹・名大院工²)○高原 哲平¹・日下 心平¹²²・Susan Sen¹²²・松田 亮太郎¹²²
Syntheses and Properties of Nanoporous Metal Complexes with a Biacridine Moiety (¹School of Engineering, Nagoya University, ²Graduate School of Engineering, Nagoya University) ○ Teppei Takahara,¹ Shinpei Kusaka,¹² Susan Sen,¹² Ryotaro Matsuda¹²²

Nanoporous metal complexes (NMCs) are porous crystals with uniform nanospaces. Because their nanospaces can be freely designed by changing the organic ligands and metals, NMCs are intensively studied as gas adsorption materials. Recently, redox-active NMCs have been investigated as charge storage materials such as cathode for Li-ion batteries. We focused on flexible NMCs, which show structural change upon external stimuli and exhibit unique phenomena such as called gate-adsorption. Therefore, it is expected that NMCs, which show flexibility in response to redox reactions, can be used as charge storage materials having rapid charge release or stable charge-discharge voltage.

In this study, the biacridine moiety was used as an organic ligand. Biacridine has a distorted double bond site in the neutral state, but it changes to a linear single bond upon oxidation or reduction. We assumed that this structural change of biacridine in NMC would induce a framework transformation of NMCs, leading to the NMCs with redox-driven flexibility. We synthesized a NMC using copper ion and organic ligand with biacridine moiety, and clarified their structures by single-crystal X-ray structure analysis. We also evaluated the redox property of the NMC by cyclic voltammetry measurement.

Keywords: Nanoporous Metal Complex; Metal-organic Framework; Redox Property

ナノポーラス金属錯体(NMCs)は均一なナノ空間をもつ多孔性の結晶であり、骨格の構成要素の有機配位子と金属を変化させることでナノ空間の形状を自在にデザインすることができるため、ガス吸着材料としての盛んに研究されている。一方近年では、酸化還元活性な NMCs を用いた、リチウムイオン電池の正極材料などの電荷貯蔵材料の研究も行われている。我々は、特に柔軟な NMCs に着目した。柔軟な NMCs は外部刺激に応答して骨格構造が変化し、それに伴いゲート吸着とよばれる急激なガス吸着など特異な現象を示すことが知られている。そこで、酸化還元反応に応答して柔軟性を示す NMCs を電荷貯蔵材料として用いれば、急激な電荷放出や、充放電電圧の安定化に繋がると期待される。

本研究ではビアクリジン部位を有機配位子として用いた。ビアクリジンは中性では 歪んだ二重結合部位を有するが、この部位は酸化や還元を受けることで直線的な単結 合へと変化する。そこでビアクリジンを NMCs に導入すれば、この構造変化が NMCs の骨格変化を誘起することで、酸化還元反応駆動の柔軟性を示す NMCs となるのではないかと考えた。実際、銅イオンとビアクリジン部位を有する有機配位子を用いて 新規 NMC の合成し、その構造を単結晶 X 線構造解析により明らかにした。また、サイクリックボルタンメトリー測定により酸化還元特性を評価した。