

金属錯体菱形十二面体の合成と構造柔軟性

(京大院工¹・京大 iCeMS²) ○吉田 亮平^{1,2}・宮田 彩名^{1,2}・徳田 駿²・古川 修平^{1,2}
 Synthesis and structural flexibility of metal-organic rhombic dodecahedra (¹Grad School of Eng., Kyoto Univ., ²iCeMS, Kyoto Univ.) ○Ryohei Yoshida^{1,2}, Ayana Miyata^{1,2}, Shun Tokuda², Shuheï Furukawa^{1,2}

Metal-organic polyhedra (MOPs) have attracted attention as components of porous materials. Their structural flexibility provides an opportunity to control the internal cavity because the flexible MOPs adopt their structures according to the size of guest molecules or the size of ligand substituents.¹ However, it is still challenging to rationally synthesize flexible MOPs and to elucidate the structure-property relationship.²

Here, we synthesized novel MOPs based on benzenetriamide derivatives (TM_X) based on different amino acids (X). The tridentate ligands were reacted with copper(II) ions, leading to the formation of the rhombic dodecahedral MOPs, [Cu₁₂(TM_X)₈]. We found that the type of amino acid residue on the ligands affects the torsion angle of the amide group, leading to the change in the diameter of the rhombic dodecahedra. This result suggests the potential of this MOP family as a new platform for developing flexible porous materials.

Keywords: Metal-organic Polyhedra; Structural Chemistry

中空かご状分子である金属錯体多面体(MOP)は溶解性に優れた多孔性材料の構成要素として注目されている。特に、柔軟な配位子を持つ MOP は、ゲスト分子や配位子上の置換基の嵩高さに応じて分子構造を変化させる。これにより MOP 内部空間の制御が可能となることから、新たな機能の開拓につながると期待されている¹。しかしながら、上記のような構造柔軟性を示す MOP は合成例が少ないため、構造—機能相関に対する知見が乏しく、新たな設計指針の確立が必要とされている²。

本研究では、銅(II)イオンと α-アミノ酸(X)由来のカルボキシ基を持つベンゼントリアミド誘導体三座配位子(TM_X)とを反応させ、パドルホイール型銅二核錯体構造を持つ菱形十二面体型 MOP ([Cu₁₂(TM_X)₈]) を 4 種類合成した(図)。それらを比較した結果、X の側鎖構造の違いがアミド結合のねじれ角を変化させ、MOP 分子全体の直径に影響を与えることが明らかになった。具体的には、X が Leu < Tle < Gly < Phe である順に平均直径が大きくなっていった。これら新規 MOP 群は構造柔軟性を示す新しい多孔性材料の構成要素となり得る。

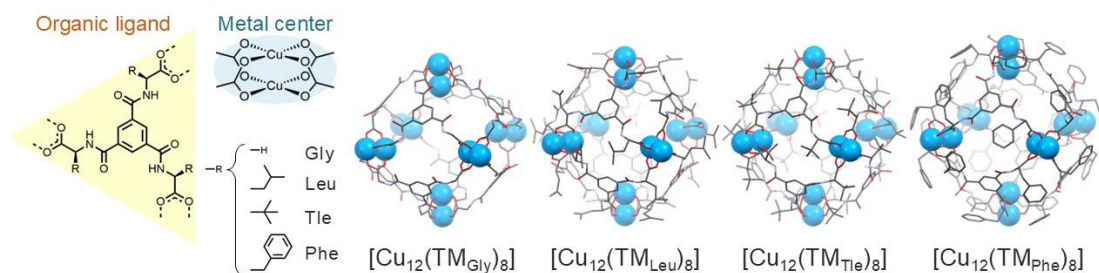


図. 菱形十二面体型 MOP の単結晶 X 線構造解析の結果

1. A. E. Martín Díaz, J. E. M. Lewis, *Front. Chem.*, **2021**, 9, 706462.
2. T. Tateishi et al., *Coord. Chem. Rev.* **2022**, 467, 214612.