



電荷移動相互作用を用いた集積型金属錯体の構造評価

日下 心平

名古屋大学大学院工学研究科

キーワード：MOP, 集積型金属錯体

1. 背景と研究目的

ケージ型ナノポーラス金属錯体 (MOP) は、溶媒に可溶であり、表面修飾が容易であるという特徴をもつ分子性の多孔質材料である。近年、MOP 表面へ結合性の置換基を修飾することにより、MOP を集合化させ、高比表面積や時空間制御可能なゲル化など新たな機能を開拓する研究が盛んである。一方で、これまで MOP に適用された集合体合成方法のほとんどは、共有結合やイオン性結合など強い化学結合を用いたものであり、高い結晶性や骨格の再形成性の獲得が期待される可逆的な化学結合を用いた方法は報告がない。そこで、金属種の制限なく幅広い MOP に適用可能な弱い化学結合として、ピレンと TCNQ からなる電荷移動 (CT) 錯体に注目した。この CT 錯体は交互積層型構造をとることが知られており、ナノ粒子やゲルなどの高次構造制御にも用いられている。本研究では、表面にピレン基を修飾した MOP を合成し、これを TCNQ と液相中で均一に混合することで、CT 相互作用による MOP の集積化に取り組んだ。

2. 実験内容

ピレン基を修飾した MOP (MOP-pia) および MOP-pia と TCNQ を混合して得られた複合体 (MOP-pia-TCNQ) をガラスキャピラリーに封入し、X 線回折測定を行った。

3. 結果および考察

MOP-pia および MOP-pia-TCNQ はいずれもブロードながら回折ピークを示し、周期的な構造を有していることが明らかとなった。ピークの出現パターンは体心立方格子としてパッキングされた無置換の MOP と類似していた。回折角が最小のピークから計算された面間隔 d は、MOP-pia では 25.3 \AA であり、報告されている側鎖の無い MOP の PXRD ピーク (110 ピーク、 $d = 22 \text{ \AA}$)¹ より長かったことから、側鎖の影響により MOP 同士が離れていることが明らかとなった。また、MOP-pia-TCNQ の同ピーク位置から計算された面間隔 d は 26.3 \AA と、TCNQ 複合化前よりもさらに長くなっていた。このことは、MOP に修飾したピレン同士が TCNQ をサンドイッチした構造をとることにより、より MOP 間距離が広がったためと考えられ、CT 相互作用による MOP の集積化ができたことを示唆している。¹ S. Furukawa, et al. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 4094.

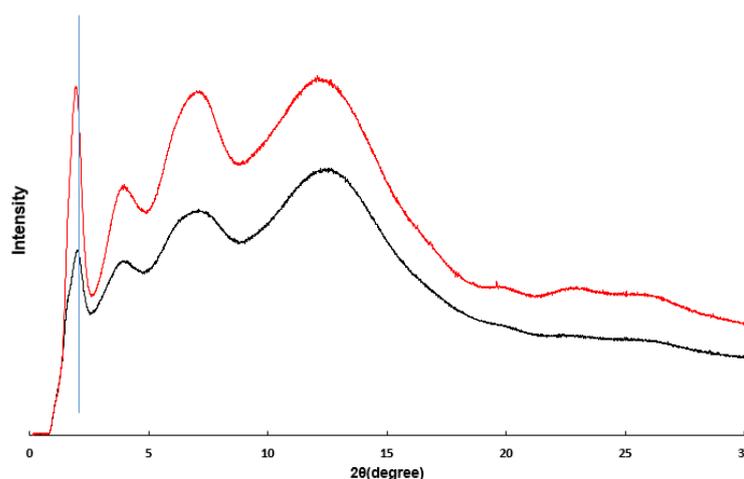


Figure 1. MOP-pia (黒)および MOP-pia-TCNQ (赤)の粉末 X 線回折パターン