

β -ジケトン基を有するかご型シルセスキオキサンを配位子とした高分子の合成と性質

(東理大理工¹・zoom²) ○佐藤 陽平¹・速水 良平^{1,2}・山本 一樹¹・郡司天博¹
 Synthesis and properties of coordination polymers consist of cage-silsesquioxane having β -diketonato groups (¹Faculty of Science and Technology, Tokyo University of Science, ²zoom LLC) ○Yohei Sato¹, Ryohei Hayami^{1,2}, Kazuki Yamamoto¹, Takahiro Gunji¹

Polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS), which has highly regulated cage-like structure with the general formula (RSiO_{1.5})_n, is used as nano building block of inorganic polymers. In this work, POSS having β -diketonato group (acac-POSS) was synthesized by thiol-ene reaction of POSS having mercaptopropyl group with allylacetylacetone in the presence of azobis(isobutyronitrile). Inorganic-coordination polymers based on acac-POSS were synthesized by mixing acac-POSS and various metal sources.

Keywords : Polyhedral oligomeric silsesquioxanes (POSS); Coordination polymer; β -diketonato group; Thiol-ene reaction; Polysilsesquioxane

かご型シルセスキオキサン(POSS)をビルディングブロックとした材料は、水素とヘリウムを選択的に分離する高分子膜になる。また、POSS の高次構造体は POSS 単体では見られない新たな特性を示すことから、POSS 骨格に異種金属種を取り込んだ構造体や、カルボン酸を修飾した POSS と金属種からなる分子集合体の合成も報告されている。一方、 β -ジケトン基は、ほぼ全ての金属種と結合し、カルボキシレートよりも耐加水分解性が高いので、POSS に修飾すれば様々な金属種と安定な配位高分子を合成可能であると考えられる。そこで本研究では、POSS に β -ジケトン基を修飾し、様々な金属種との配位結合により架橋した配位高分子(CP)の合成を検討した。

acac-POSS はオクタキス (3-メルカプトプロピルシルセスキオキサン) と allyl-acac のチオール-エン反応により合成した。次に、acac-POSS と酢酸銅(II)またはチタンテトライソプロポキシド、アルミニウムトリイソプロポキシドを混合し、80°C で攪拌することで、配位高分子を有機溶媒に不溶な固体として得た。それらの組成式は、熱重量分析と紫外・可視分光スペクトルによる滴定から、それぞれ [POSS][Cu]_{2.3}、[POSS][Ti(OⁱPr)₂]_{4.1}、[POSS][Al]_{2.3} と推測した。

