

Dibenzo[24] crown-8 構造を含むパドルホイール型金属有機構造体の合成

(北大院環境¹・北大電子研²) ○羽田 将人¹・黄 瑞康^{1,2}・薛 晨^{1,2}・高橋 仁徳^{1,2}・小門 憲太^{1,2}・中村 貴義^{1,2}

Synthesis of paddle wheel-type metal-organic frameworks containing dibenzo[24] crown-8 moiety (¹Graduate School of Environmental Science, Hokkaido University, ²RIES, Hokkaido University) ○Masato Haneda¹, Ruikang Huang^{1,2}, Chen Xue^{1,2}, Kiyonori Takahashi^{1,2}, Kenta Kokado^{1,2}, Takayoshi Nakamura^{1,2}

Crown ethers have a large amount of oxygen atoms, thus they have a characteristic of easily incorporating cations by using the lone pairs in the ring. In this study, we have synthesized 3,6,3',6'-tetrakis(4-carboxyphenyl) dibenzo[24]crown-8 (TCDB24C8) by using Suzuki-Miyaura coupling of 3,6,3',6'-tetrabromo dibenzo[24]crown-8 (TBDB24C8), which derived from 3,6-dibromopyrocatechol. A paddle wheel-type metal-organic framework (MOF) was prepared by adding the crown ether, pillar ligand, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, DMF and triethylamine to an autoclave and heating at 100°C for 72 h.

Keywords : Crown ether; Metal-organic frameworks

クラウンエーテルは、酸素原子を環内に多くもつためカチオンを取り込みやすいという特徴がある。本研究では、クラウンエーテルの中でも空孔が大きく分子の導入が可能な dibenzo[24] crown-8(DB24C8)に着目し、DB24C8の芳香族部位の 3,6 位に安息香酸を導入した 3,6,3',6'-tetrakis(4-carboxyphenyl) dibenzo[24] crown-8 (TCDB24C8)を合成した。

合成したクラウンエーテルとピラー配位子、 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、DMF、triethylamine をオートクレーブに加え、100°C、72 時間加熱を行うことによりパドルホイール型 MOF を作製した。

223 K におけるパドルホイール型 MOF の結晶構造を Figure.2 に示す。空間群は $I2/a$ であり、相互貫入型の MOF でクラウンエーテルのエチレングリコール部位が 2 サイトにディスオーダーしており、c 軸方向に 4,4'-bpy が配列していた。ディスオーダーは、同一のパドルホイールと異なるパドルホイールをつなぐパターンがあり、それぞれの占有率は 50.6%、49.4%となった。

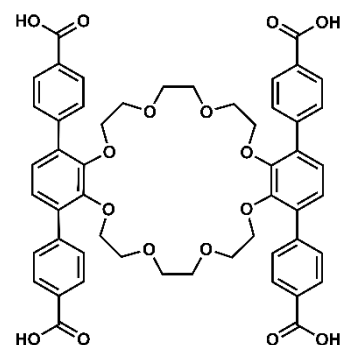


Figure.1 TCDB24C8

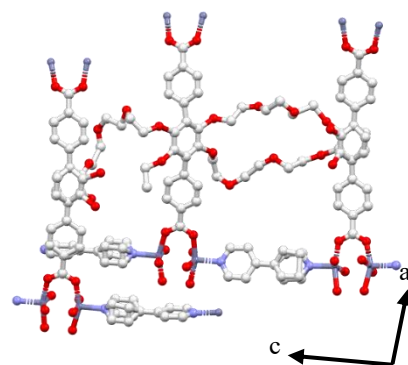


Figure.2 パドルホイール型 MOF の結晶構造