

高い溶解性を有するケージ型ナノポーラス金属錯体の合成と物性

(名大工¹・名大院工²) ○黒野 巧己¹・中城 世宣²・日下 心平^{1,2}・Susan Sen^{1,2}・松田 亮太郎^{1,2}

Syntheses and Properties of Highly Soluble Cage-Type Nanoporous Metal Complexes (¹ *School of Engineering, Nagoya University*, ² *Graduate School of Engineering, Nagoya University*) ○ Takumi Kurono,¹ Toshinobu Nakajo,² Sinpei Kusaka,^{1,2} Susan Sen,^{1,2} Ryotaro Matsuda^{1,2}

Nanoporous metal complexes are solid materials composed of metal ions and organic ligands bearing nano-space inside and have been studied as gas storage and catalyst materials utilizing their nanopores. Among them, metal-organic polyhedra (MOP) are soluble due to their discrete molecular nature, and have the potential for easy processing. For example, it has been reported that high solubility can be obtained by introducing long-chain functional groups, but such functional groups occupy free volume in the materials, thus resulting in a decrease of the porosity. Therefore, a new design of highly soluble MOP is required in which the functional groups do not occupy large space. We focused on Zr MOP, whose metal moiety is capped by cyclopentadienyl group (Cp). We considered using pentamethylcyclopentadienyl group (Cp*) instead of Cp. Cp* is bulkier than Cp and decreases interactions between ligands, thus preventing aggregation of MOPs and increasing the solubility, especially in low polar solvents. In addition, the high electron-donating property of Cp* strengthens the bond between Cp* and Zr, which may improve the stability of MOP. We synthesized a new MOP capped with Cp* and clarified its structure by single-crystal X-ray structure analysis. Then, we evaluated the solubility of this MOP in various solutions. We also confirmed that the MOP has higher stability than the Cp derivative under acidic and basic conditions.

Keywords : *Nanoporous metal complex; Adsorption Property*

ナノポーラス金属錯体は金属イオンと有機配位子から構成され、内部にナノ空間を有する固体材料であり、この空間を利用してガスの吸着や触媒等、幅広い分野での応用が検討されている。中でも、metal-organic polyhedra (MOP) は、ディスクリートな分子であるため溶解性を有することが知られており、容易な加工成形の可能性を秘めている。例えば、長鎖の官能基を導入すると高い溶解性を得ることが報告されているが、そういった官能基は材料中の自由体積を占め、その材料の空隙率を減少させるという問題がある。したがって、官能基が必要以上に空間を占有することのない高溶解性 MOP の新たな設計手法の開発が望まれている。そこで我々は金属部分をシクロペンタジエニル基 (Cp) がキャッピングする構造を有する Zr MOP に着目し、Cp に代えてペンタメチルシクロペンタジエニル基 (Cp*) を用いることを考えた。Cp と比較して Cp* はよりかさ高く、配位子間の相互作用が弱め、MOP 間の凝集を妨げることで溶解性が高くなることが期待される。さらに Cp* の高い電子供与性のため、Zr との結合が強固になることで、高い安定性も同時に得られると考えられる。実際に Cp* でキャッピングされた新規 MOP の合成に成功し、その構造を単結晶 X 線構造解析で明らかにした。続いて様々な溶液に対するこの MOP の溶解性を評価した。MOP の酸性、塩基性条件下での安定性を評価した。