

ケージ型 Zr 錯体のポリ酸との集積化と異性体分離

(九大院理¹⁾ ○常盤 美怜¹、Benjamin LE OUAY¹、大谷 亮¹、大場 正昭¹

Zr coordination Cages Isomerism and Assembly with Polyoxometalates (¹*Graduate School of Science, Kyushu University*) ○Mirei Tokiwa,¹ Benjamin Le Ouay,¹ Ryo Ohtani,¹ Masaaki Ohba¹

Assembly of polyoxometalates (POMs) and metal-organic polyhedra (MOPs) into POM-MOP salts is a powerful strategy to generate new functional materials. However, early materials development using $[(Zr_3Cp_3O(OH)_3)_4(BDC)_6]^{4+}$ (ZrMOP) and POM was plagued by some batch-to-batch irreproducibility. We discovered that this was due to some cage isomerism, with cages adopting either a cigar-shape or a tetrahedral shape (Figure 1)¹⁾. We devised a simple strategy to purify such mixture, based on differential solubility. Using purified T_d cages allowed an improved crystallinity of ZrMOP-POM salts. In particular, assembly with the Dawson-type $[P_2W_{18}O_{62}]^{6-}$ (P_2W_{18}) resulted in either orthorhombic phase or a hexagonal depending on the P_2W_{18} -to-ZrMOP ratio.

Keywords : Metal-organic polyhedra, Polyoxometalate, isomerism, ionic materials

中空構造を有する有機-金属多面体 (MOPs) は、新しい機能性材料の構成要素として注目されている。我々は、ポリ酸 (POM) と MOPs を POM-MOP 塩として集積化した新規機能性材料の開発を進めている。 $[(Zr_3Cp_3O(OH)_3)_4(BDC)_6]^{4+}$ (ZrMOP) と Dawson 型 $[P_2W_{18}O_{62}]^{6-}$ (P_2W_{18}) を用いた ZrMOP- P_2W_{18} 集積体の合成では、ZrMOP と P_2W_{18} の比率に応じて斜方晶または六方晶の相が得られ、斜方晶の相では高い吸着能も確認された。しかし、この斜方晶の相に関しては、合成の再現性が低い問題があった。この再現性の低さは、ZrMOP には正四面体型と葉巻型の構造が存在しており (Figure 1)¹⁾、反応条件によって ZrMOP が異性化してしまうことが原因であった。そこで、溶解度の違いを利用して各構造の精製法、ならびに異性化が起きない反応条件を最適化した。その結果、精製した正四面体型 ZrMOP を用いることで、ZrMOP- P_2W_{18} 集積体の合成の再現性および結晶性が向上した。また、葉巻型 ZrMOP を用いた場合は、別の構造の集積体を得られた。

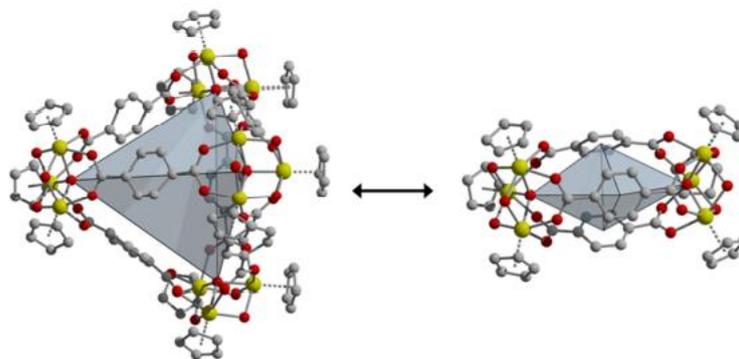


Figure 1 Tetrahedral and cigar geometries of $[(Zr_3Cp_3O(OH)_3)_4(BDC)_6]^{4+}$ (ZrMOP)

1) A. Gosselin, D. Bloch *et al.*, *Chemistry of Materials*, **2020**, 32