

トリカルボン酸と 4 価金属カチオンを用いた新規配位高分子の合成

(東理大理¹⁾ ○白石恭子¹・貞清正彰¹

Synthesis of Novel Metal–Organic Frameworks Using a Tricarboxylic Acid and Tetravalent Metal Cations (¹*Faculty of Science Division I, Tokyo University of Science*) ○Kyoko Shiraiishi,¹ Masaaki Sadakiyo¹

Metal–organic frameworks (MOFs) are the porous solids having high stability and excellent materials variety. Especially, MOFs with high valent cations such as Zr^{4+} have recently been used for various researches because of their high chemical stability. Although there are many reports of various types of stable MOFs, creation of novel framework showing high stability is still a current topic. In this study, we tried to synthesize novel MOFs with a tricarboxylic acid, H_3BPT ([1,1'-biphenyl]-3,4',5-tricarboxylic acid), by reacting with tetravalent cations of Ti^{4+} , Zr^{4+} , and Hf^{4+} in DMF and formic acid. The obtained samples were identified by X-ray powder diffraction (XRPD), infrared spectroscopy, and nitrogen adsorption isotherms measurements. Results of XRPD indicated that novel frameworks were formed in the case of Zr^{4+} (Zr-BPT-1) and Hf^{4+} (Hf-BPT-1). Nitrogen adsorption isotherms measurements at 77 K showed that the novel compounds, Zr-BPT-1 and Hf-BPT-1, have porous structures.

Keywords : Metal–organic framework; Coordination Polymer; Porous material

配位高分子は、優れた物質多様性と安定性を併せ持つ多孔性固体である。中でも、 Zr^{4+} などの高価数の中心金属からなる配位高分子は、優れた化学的安定性を示すことが多く、様々な研究に用いられている。一方で、高価数の中心金属を用いた配位高分子の報告例は未だ少なく、新たな骨格構造を持つ高安定性配位高分子の創出は重要である。本研究では、トリカルボン酸である 1,1'-ビフェニル-3,4',5-トリカルボン酸 (H_3BPT) と 4 価金属イオンである Ti^{4+} 、 Zr^{4+} および Hf^{4+} を反応させることにより、新規な骨格構造をもつ配位高分子の合成を試みた。

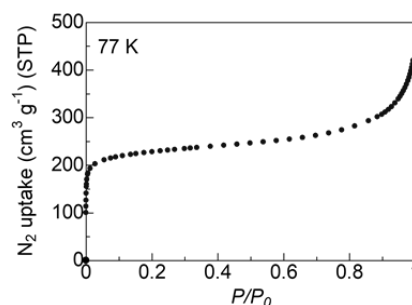


図 1. Zr-BPT-1 の窒素吸着等温線

トリカルボン酸の一種であるトリメシン酸と Zr^{4+} からなる既存の配位高分子である MOF-808 の合成法を参照し¹⁾、既報²⁾に従い合成した H_3BPT と 4 価金属イオンを DMF とギ酸の混合溶媒中で反応させた。得られた試料は粉末 X 線回折、赤外吸収分光、窒素吸着等温線、および元素分析により同定した。 Zr^{4+} (Zr-BPT-1) および Hf^{4+} (Hf-BPT-1) を用いた試料では、原料および既存の化合物とは異なる XRPD パターンが確認され、新規配位高分子の合成が示唆された。元素分析により、組成式は MOF-808 と類似した組成式の $[\text{M}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{HCOO})_6(\text{BPT})_2] \cdot (\text{guest})_n$ ($\text{M}^{4+} = \text{Zr}^{4+}, \text{Hf}^{4+}$) と決定された。77 K における窒素吸着等温線測定の結果 (図 1)、低圧領域から多量の吸着を示したことから、新たな骨格構造を持つ多孔性の配位高分子の合成に成功したと考えられた。

1) H. Furukawa, F. Gandara, et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 4369-4381.

2) D. Alezi, M. Eddaoudi, et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 137, 5421-5430.