

配位サイト導入型 Rh 二核錯体を用いた異種金属混合型金属有機構造体の構築

(阪大院工¹・JST さきがけ²) ○清川 結加¹・石見 輝¹・藤澤 信樹¹・嵯峨 裕¹・近藤 美欧^{1,2}・正岡 重行¹

Construction of Metal-Organic Frameworks Composed of Two Distinct Metal Elements Using Rh Dinuclear Complexes with Coordination Sites (¹Graduate School of Engineering, Osaka University, ²JST PRESTO) ○Yuka Kiyokawa,¹ Hikaru Iwami,¹ Shinki Fujisawa,¹ Yutaka Saga,¹ Mio Kondo,^{1,2} Shigeyuki Masaoka¹

Artificial photosynthesis, which enables the production of clean chemical energy sources, has been attracting attention as one of solutions to the serious environmental problems we are currently facing. In this study, we focused on the development of catalysts for water splitting and aimed to construct metal-organic frameworks composed of two distinct metal elements using a coordination site-introduced dinuclear Rh complex ($[\text{Rh}_2(1,4\text{-Hbdc})_4]$) with the ultimate goal of simultaneously performing both oxidation and reduction. $[\text{Rh}_2(1,4\text{-Hbdc})_4]$ was synthesized by the reaction of terephthalic acid derivatives containing benzyl groups with $\text{Rh}_2(\text{OAc})_4$, followed by deprotection of the benzyl groups. Various physical properties of $[\text{Rh}_2(1,4\text{-Hbdc})_4]$ were investigated. In addition, the reaction of Co and Cu ions with $[\text{Rh}_2(1,4\text{-Hbdc})_4]$ were performed, and PXRD confirmed that the obtained powder have crystallinity. We also succeeded in obtaining single crystals of coordination polymers by the reaction of $[\text{Rh}_2(1,4\text{-Hbdc})_4]$ and $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ in a mixture of DMF and water at 60 °C.

Keywords : *Multinuclear Metal Complex; MOFs*

現在抱えている深刻な環境問題の解決手段としてクリーンな化学エネルギー源の生産を可能にする人工光合成に注目が集まっている。本研究ではその中でも水の分解反応に着目し、酸化反応・還元反応それぞれを促進可能な触媒サイトを有した異種金属混合型金属有機構造体の構築を目的とした。その為に、配位サイト導入型 Rh 二核錯体 ($[\text{Rh}_2(1,4\text{-Hbdc})_4]$) を前駆体とした金属有機構造体の構築を試みた。 $[\text{Rh}_2(1,4\text{-Hbdc})_4]$ は、ベンジル基を含んだテレフタル酸誘導体と $\text{Rh}_2(\text{OAc})_4$ を反応させたのち、ベンジル基を脱保護することによって得た。 $[\text{Rh}_2(1,4\text{-Hbdc})_4]$ については各種測定を行い、その構造ならびに物性を明らかにした。続いて、 $[\text{Rh}_2(1,4\text{-Hbdc})_4]$ と Co、Cu イオンを反応させたところ、粉末X線回折測定により結晶性を有する化合物が合成可能であることが見出された。更に、 $[\text{Rh}_2(1,4\text{-Hbdc})_4]$ と $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ を DMF と水の混合溶媒で加熱することによって単結晶を得、構造解析を行うことに成功した。その結果、Rh 二核錯体が Co イオンによって架橋された無限構造を有する配位高分子が構築されていることが確認された (**Figure 1**)。当日は得られた配位高分子の構造・物性についても報告する。

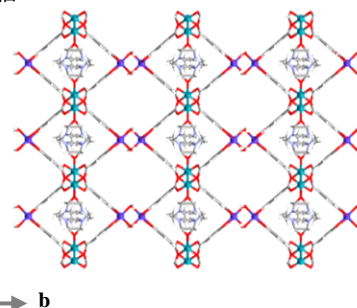


Figure 1