



カーボンナノリング金属錯体の構造解析

坂本 裕俊・Shim Jooyoung・伊丹 健一郎

名古屋大学 大学院理学研究科 ERATO 伊丹分子ナノカーボンプロジェクト

キーワード：カーボンナノリング，シクロパラフェニレン，多孔性金属錯体，分子ナノカーボン

1. 背景と研究目的

我々ははこれまでに、ベンゼン環のみからなるカーボンナノリング、シクロパラフェニレン(CPP)を多孔性結晶として扱い、特異な空間機能発現を目指した研究を展開し、CPP ナノ空間がもたらすユニークな機能を報告してきた。^[1,2]しかしながら、CPPのみからなる分子結晶は、その密なパッキングのため表面積・空隙率が低いという欠点がある。その欠点克服のために「結晶構造中でリング間に隙間を設ける」ことを考えた。カーボンナノリング骨格に金属配位可能なサイトを導入した分子を合成し、これと適切な金属イオン・補助配位子と混合することで、リング間が空間的に離れた高空隙率の多孔性結晶を合成できると考えた。(Fig. 1)

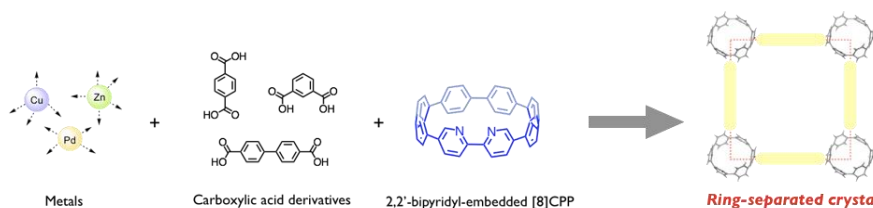


Fig. 1 ビピリジルユニットをもつ CPP からなる多孔性金属錯体の合成スキーム

2. 実験内容

酢酸コバルト $\text{Co}(\text{AcO})_2$ の DMF 溶液、「4,4'-ビフェニルジカルボン酸(4,4'-bpdc)と 2,2'-ビピリジル導入 [8]CPP (2,2'-bpy-[8]CPP)」の DMF 溶液をガラス試験管中で重ねると、両 DMF 溶液がゆっくりと拡散混合し、数日後、界面に黄土色粉末結晶が生じた。異なる条件 (濃度・温度・溶液の酸塩基性) にてこの拡散混合を行うことで、結晶生成に最適な条件を見出すことを試みた。得られた粉末試料は、内径 0.5 mm のボロシリケートキャピラリーへ充填し、波長 1 Å の放射光照射を行い、粉末 X 線回折パターンを得た。

3. 結果および考察

種々の条件で合成した粉末の回折パターンを比較してみると、(1) 溶液の酸塩基性は生成する粉末の結晶性にあまり影響しない、(2) 濃度は低いほうが結晶性が高い、(3) 10°C、25°C、100°C で生成した粉末は、低温ほど結晶性が高い、ことがわかった。Fig.2 に 10 °C および 25 °C で生成した粉末の回折パターンを示す。低濃度(5m M)、10 °C で得られた粉末は、回折パターン (青) が極めてシャープであり、構造解析を行っている。

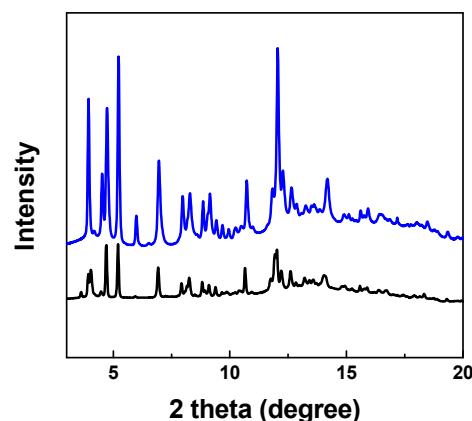


Fig. 2 コバルト、4,4'-bpdc、2,2'-bpy-[8]CPP からなる錯体粉末の X 線回折パターン。(波長 1 Å) 青：合成温度 10 °C、黒：合成温度 25°C。反応濃度 5 mM。

4. 参考文献

1. H. Sakamoto, T. Fujimori, X. L. Li, K. Kaneko, K. Kan, N. Ozaki, Y. Hijikata, S. Irle, K. Itami, *Chem. Sci.* **7**, 4204 (2016).
2. N. Ozaki, H. Sakamoto, T. Nishihara, T. Fujimori, Y. Hijikata, R. Kimura, S. Irle, K. Itami, *Angew. Chem. Int. Ed.* **56**, 11196 (2017).