



## 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

我々はこれまでに、ベンゼン環がパラ位でつながった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、CPP ナノ空間がもたらすユニークな機能発現を目指して研究を展開してきた。<sup>[1,2]</sup> その過程で、CPP のみからなる分子結晶中では、CPP リング構造の外側が相互作用表面として有効に利用できていないことがわかってきた。そこで、多孔性物質としての基本性能（比表面積・空隙率）の向上を目指して、「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・連結することで、リング間が空間的に離れた高空隙率の多孔性金属錯体フレームワークを合成できると考えた。

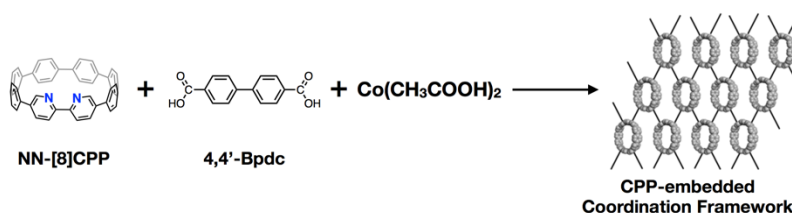


Fig.1 CPP モチーフを含む金属錯体フレームワークの構築スキーム

### 2. 実験内容

金属配位部位として 2,2'-ビピリジンユニットをもつカーボンナノリング分子 (NN-[8]CPP) を合成し、これに種々の金属塩および、ジカルボン酸架橋ユニットと混合して、錯体フレームワークの合成を試みた。その結果、酢酸コバルト  $\text{Co}(\text{AcO})_2$ 、4,4'-ビフェニルジカルボン酸 (4,4'-bpdc)、NN-[8]CPP の DMF 溶液から生じる粉末が、高い結晶性をもつ新たな構造をとっていることが、前回の実験により確かめられた。本実験においては、粉末構造解析が可能なレベルの高精度粉末回折パターンを得るために、高結晶性の生成物が得られる上記原料化合物の混合条件を検討した。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のうち最もピークがシャープであり分離の良かったものは、原料化合物を DMF 中マイクロ波で 150 °C で 30 分加熱したものであった。この粉末から得られた回折パターンに対して、指数付けおよび Le-Bail 解析を行うと、Triclinic, P-1,  $a = 15.9901 \text{ \AA}$ ,  $b = 13.9230 \text{ \AA}$ ,  $c = 12.9718 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 89.9741^\circ$ ,  $\beta = 103.3292^\circ$ ,  $\gamma = 70.2775^\circ$  の格子定数が得られた。現在これを用いて構造モデルの構築を試みている。

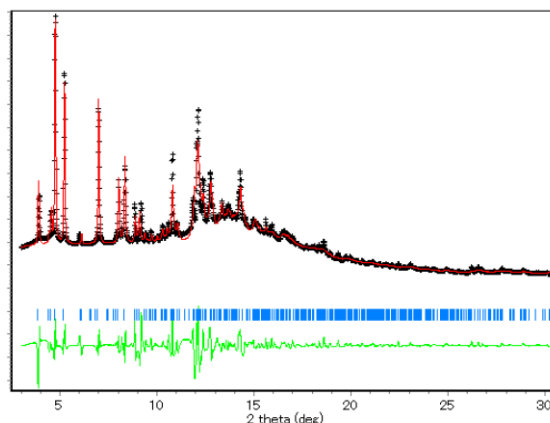


Fig.2 コバルト、4,4'-bpdc、2,2'-bpy-[8]CPP からなる錯体粉末の X 線回折パターンの Le Bail 解析結果

### 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).