

アカデミックプログラム [A講演] | 09. 錯体化学・有機金属化学：口頭A講演

2024年3月18日(月) 15:55 ~ 17:05 会場 F1231(12号館 [3階] 1231)

[F1231-1vn] 09. 錯体化学・有機金属化学

座長：近藤 美欧、米里 健太郎

◆ 日本語

15:55 ~ 16:05

[F1231-1vn-01]

空隙率の高い三次元配位高分子骨格からなる多孔性分子導体の合成

○白木 風渡¹、Pirillo Jenny²、Qu Liyuan²、日下 心平²、土方 優²、井口 弘章²、松田 亮太郎² (1. 名大工、2. 名大院工)

◆ 日本語

16:05 ~ 16:15

[F1231-1vn-02]

天然物由来の有機酸を原料としたナノポーラス金属錯体の合成

○山口 智大¹、Jenny Pirillo²、Liyuan Qu²、日下 心平²、土方 優²、井口 弘章²、松田 亮太郎² (1. 名大工、2. 名大院工)

◆ 日本語

16:15 ~ 16:25

[F1231-1vn-03]

高分極性細孔表面を有するナノポーラス金属錯体の構造と吸着特性

○高原 哲平¹、Jenny Pirillo¹、Liyuan Qu¹、日下 心平¹、土方 優¹、井口 弘章¹、松田 亮太郎¹ (1. 名大院工)

◆ 日本語

16:25 ~ 16:35

[F1231-1vn-04]

シクロデキストリンを鋳型分子として用いる大環状多核金錯体の合成研究

○大井 昂幸¹、岩崎 孝紀¹、野崎 京子¹ (1. 東京大学)

◆ 日本語

16:35 ~ 16:45

[F1231-1vn-05]

MOF結晶の直接合成によるMOF分散高分子薄膜の作成

○福岡 美海¹、高嶋 洋平²、赤松 謙祐²、鶴岡 孝章² (1. 甲南大学大学院、2. 甲南大学)

◆ 日本語

16:45 ~ 16:55

[F1231-1vn-06]

分岐アルコキシ基を有するイソフタル酸および銅(II)イオンからなるカゴメ型MOFの合成と吸着特性

○竹内 優紀乃¹、Pirillo Jenny¹、Qu Liyuan¹、日下 心平¹、土方 優¹、井口 弘章¹、松田 亮太郎¹ (1. 名大院工)

◆ 日本語

16:55 ~ 17:05

[F1231-1vn-07]

規則配列したMOF粒子集合体の作成とそのMOF薄膜への変換

○福地 咲樹¹、根喜田 康平²、Jenny Pirillo²、Liyuan Qu²、日下 心平²、土方 優²、井口 弘章²、松田 亮太郎² (1. 名大工、2. 名大院工)

空隙率の高い三次元配位高分子骨格からなる多孔性分子導体の合成

(名大工¹・名大院工²) ○白木 風渡¹・Jenny Pirillo²・Liyuan Qu²・日下 心平²・土方 優²・井口 弘章²・松田 亮太郎²

Synthesis of Porous Molecular Conductor Consisting of Three-Dimensional Coordination Network with High Porosity (¹*School of Engineering, Nagoya University*, ²*Graduate School of Engineering, Nagoya University*) ○Kazato Shiraki,¹ Jenny Pirillo,² Liyuan Qu,² Shinpei Kusaka,² Yuh Hijikata,² Hiroaki Iguchi,² Ryotaro Matsuda²

Porous molecular conductors (PMCs), which have features of both metal-organic frameworks (MOFs) and molecular conductors, are promising for the application to molecule-responsive functional electrode due to their high crystallinity and electrical conductivity. Although several PMCs have been reported so far, their fragile framework have been cited as problems. We previously synthesized PMCs with a three-dimensional framework using naphthalenediimide (NDI) ligands with 1,2,4-triazole groups, whereas their low porosity was problematic. In this study, we synthesized a PMC with a three-dimensional framework and high porosity by introducing a *p*-phenylene group between the triazole group and the NDI core. The structure was also clarified by single crystal X-ray structural analysis. On the basis of the crystal structure, the porosity was increased from 6.6% to 44.2% by the insertion of *p*-phenylene group. **Keywords** : MOF; Molecular conductor; Naphthalenediimide (NDI); Interpenetration

金属イオンと有機配位子が自己集合した結晶性固体である金属-有機構造体 (MOF) と分子性導体の両方の特徴を併せ持った多孔性分子導体 (PMC) は、その結晶性と導電性から分子応答性電極の材料として期待されている。これまでにいくつかの PMC が報告されているが、骨格の一次元性に由来する脆弱さが問題であった^{1,2)}。我々は以前に 1,2,4-トリアゾール基をもつナフタレンジイミド (NDI) を配位子とした三次元構造をもつ PMC の合成に成功したが、空隙率が低く、その向上が課題であった³⁾。そこで本研究では、トリアゾール基と NDI コアの間には *p*-フェニレン基を導入し、空隙率の高い三次元配位高分子骨格からなる多孔性分子導体を合成した。また、その構造を単結晶 X 線回折測定によって明らかにした。結晶構造から空隙率を見積もると、以前に報告した PMC が 6.6% であるのに対して、今回合成した PMC では 44.2% と大きく増大させることに成功した。

1) L. Qu, H. Iguchi, M. Yamashita et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 6802. 2) S. Koyama, H. Iguchi et al., *Chem. Commun.* **2020**, *56*, 13109. 3) H. Iguchi et al., *CSJ Annual Meeting* **2022**, J403-3pm-03.

天然物由来の有機酸を原料としたナノポーラス金属錯体の合成

(名大工¹・名大院工²) ○山口 智大¹・Jenny Pirillo²・Liyuan Qu²・日下 心平²・土方 優²・井口 弘章²・松田 亮太郎²

Synthesis of Nanoporous Metal Complexes from Organic Acids Derived from Natural Products

(¹*School of Engineering, Nagoya University*, ²*Graduate School of Engineering, Nagoya University*) ○Chihiro Yamaguchi¹, Jenny Pirillo,² Liyuan Qu,² Shinpei Kusaka,² Yuh Hijikata,² Hiroaki Iguchi,² Ryotaro Matsuda²

Nanoporous metal complexes (NMCs) are crystalline solids formed by the self-assembly of metal ions and organic ligands, containing uniform nanometer-sized pores inside. Among porous materials, metal-organic frameworks (MOFs) have a much higher surface area and controllable porosity, making them suitable for various applications such as catalysis, energy storage, gas adsorption, separation, sensors, and drug delivery. However, there are many challenges in terms of cost and environmental aspects of organic ligands for social implementation of MOFs. To overcome these issues, MOFs made from natural acids are promising. Lignin, which is found in most plants, is known as one of the most abundant substances on the earth. There are, however, few MOFs containing lignin-derived linkers. In this study, we used several natural acids such as ellagic acid and caffeic acid as the organic linkers for the MOF synthesis. Single-crystal X-ray structure analyses of several crystals were carried out.

Keywords : MOF; Natural acid; Lignin; Nanoporous metal complexes

ナノポーラス金属錯体 (NMC) は金属イオンと有機配位子が自己集合することで形成される多孔性結晶であり、特に、金属-有機構造体 (MOF) は内部に均一なナノメートルサイズの細孔を有する多孔性材料として盛んに研究されている。MOF は多孔性材料の中でも非常に高い表面積と高い細孔設計性を持つため、触媒作用、エネルギー貯蔵、ガスの吸着・分離、センサー、ドラッグデリバリーなど様々な応用可能性があり、社会実装が期待される材料である。しかし、有機配位子のコストや環境面で社会実装に向けて多くの課題がある。これを克服するためには、ほとんどの植物に含まれ、地球上で最も量の多い有機物の一つとして知られるリグニン由来の天然酸を用いた MOF の構築が期待される。しかし依然として、リグニン由来の有機配位子を含む MOF の例は限られている。本研究では、エラグ酸やコーヒー酸といったリグニン由来の天然酸を有機配位子として用いた MOF 合成を試み、複数種の結晶を得たので、その単結晶 X 線構造解析を行った。

高分極性細孔表面を有するナノポーラス金属錯体の構造と吸着特性

(名大院工) ○高原 哲平・Jenny Pirillo・Liyuan Qu・日下 心平・土方 優・井口弘章・松田 亮太郎

Structure and Adsorption Properties of Nanoporous Metal Complexes Having Highly Polarized Pore Surfaces (*Graduate School of Engineering, Nagoya University*) ○Teppey Takahara, Jenny Pirillo, Qu Liyuan, Shinpei Kusaka, Yuh Hijikata, Hiroaki Iguchi, Ryotaro Matsuda

In recent years, separation and storage of gases such as hydrogen, methane and carbon dioxide using porous materials have been extensively investigated to utilize them as resources. Nanoporous metal complexes (NMC) composed of metal ions and organic ligands have tunable pores enabling selective adsorption of gases that has been difficult using conventional porous materials. The remaining challenge in NMC for such application is balancing high adsorption capacity with selectivity, which requires effective multi-layers adsorption by propagating the adsorption potential of the pore wall to the secondary adsorbate layer. In this study, we aimed to develop an NMC with a polarized charge on pore surface which is expected to stabilize a "gas cluster", a part of a crystal structure of gas molecules in the solid phase. **Cu-Azulene-MOF**, consisting of an azulene-based ligands with a polarized structure and Cu^{2+} ions, have a kagomé-type structure with alternating hexagonal and triangular 1D pores surrounded by positively and negatively charged pore surfaces, respectively. CO_2 adsorption measurements of **Cu-Azulene-MOF** showed step-like adsorption isotherms indicative of gate-opening adsorption.

Keywords : Metal-organic framework, gas adsorption, gate-opening

近年、水素、メタンや二酸化炭素といったガスを資源として活用するために、多孔性材料でガスを分離・貯蔵する研究が盛んに行われている。ナノポーラス金属錯体(NMC)は構成要素である金属イオンと有機配位子の組み合わせにより、細孔空間を自在にデザイン可能である。そのため、従来の多孔性材料では分離困難であったガスを分離できることが報告されている。NMCの社会実装に向けた課題の一つに、高い吸着量と吸着選択性の両立が不十分である点があげられる。この問題の解決には、細孔壁の吸着ポテンシャルを、細孔壁と直接接触する1層目だけでなく、吸着分子を挟んで反対側の2層目以降にも伝播させ、効率的な多層吸着を実現することが有効と考えられる。しかし、これを可能にする細孔のデザインを施したNMCはこれまで報告されていない。そこで本研究では、ガス分子の固体状態における結晶構造の一部を切り出した、いわばガスクラスターといえる分子集合体を効果的に吸着可能と期待される、表面に偏った電荷を有するNMCの開発を目指した。分極構造を持つアズレン部位を有する有機配位子および Cu^{2+} からなる新規NMC(**Cu-Azulene-MOF**)を合成した。単結晶X線回折測定から、**Cu-Azulene-MOF**はアズレンの正に帯電した部分に囲まれた六角形の1次元細孔と、負に帯電した部分に囲まれた三角形の1次元細孔が交互に並んだkagomé型の構造を持つことが明らかになった。実際に**Cu-Azulene-MOF**の CO_2 吸着測定を行った結果、ゲート型の吸着を示すステップ状の吸着等温線が観測された。

シクロデキストリンを鋳型分子として用いる大環状多核金錯体の合成研究

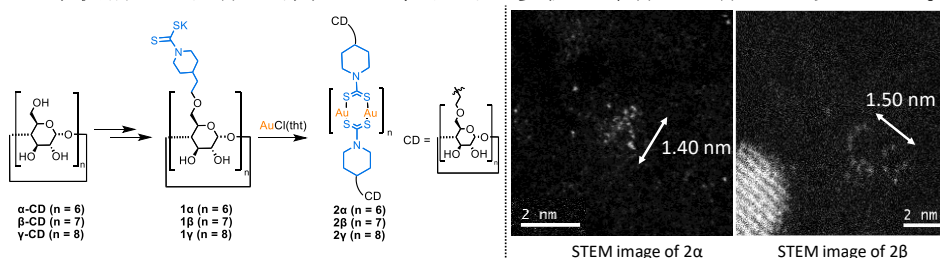
(東大院工¹) ○大井 昂幸¹・岩崎 孝紀¹・野崎 京子¹

Synthetic Study on Macrocyclic Multinuclear Gold Complexes Supported by Cyclodextrins as a Scaffold (¹*Graduate School of Engineering, Tokyo University*) ○Toshiyuki Ohi,¹ Takanori Iwasaki,¹ Kyoko Nozaki¹

The linear multinuclear metal complexes are known to exhibit unique properties not found in conventional mononuclear metal complexes, thanks to its anisotropic structure, and are expected to be applied as functional molecules in nanotechnology. While the synthesis of linear hexanuclear gold complexes¹⁾ and octanuclear cage-like complex²⁾ using multidentate ligands has been achieved, metal complexes with a continuous interaction of metal atoms forming a large cyclic structure have not been reported. In this study, the synthesis of macrocyclic multinuclear gold complexes using a multidentate ligand derived from cyclodextrin (CD). Dithiocarbamate groups were introduced into the primary hydroxyl groups each glucose unit in CD to create the cyclic ligand **1**, which was reacted with AuCl(tht) (THT = tetrahydrothiophene) to obtain **2**. Observation of **2α** and **2β** using scanning transmission electron microscopy (STEM) confirmed the formation of cyclic structures of gold corresponding to the size of the CD ring, suggesting the formation of the macrocyclic multinuclear gold complexes.

Keywords : Cyclodextrin; Multinuclear complex; Dithiocarbamate

金属イオンが一次元に配列した鎖状多核金属錯体は、その異方性構造により通常の単核金属錯体にはないユニークな物性を持ち、ナノテクノロジーにおける機能分子としての応用が期待されている。これまでに、直線状六核金錯体¹⁾やかご状八核金錯体²⁾の合成が多座配位子を用いることで達成されているが、金属原子が連続的に相互作用した大環状構造を有する金属錯体の合成例はない。本研究では環状多糖類の一種であるシクロデキストリン (CD) から誘導した多座配位子を鋳型分子として用いた大環状多核金錯体の合成を検討した。二つの金原子に対して架橋配位する配位座としてジチオカーバメート基を CD の各グルコースユニットの第一級水酸基に導入した環状配位子 **1** に対して AuCl(tht) (THT = tetrahydrothiophene) を作用させ、**2** を調製した。**2α** と **2β** を透過型電子顕微鏡 (STEM) により観測したところ、CD の環サイズに相当する金の環状構造の形成が確認され、目的の多核金錯体の生成が示唆された。



1) Tanase, T. *et al. Chem. Asian J.* **2015**, *10*, 2619. 2) Yam, V. W. W. *et al. J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 10921.

MOF 結晶の直接合成による MOF 分散高分子膜の作成

(甲南大学大学院¹・甲南大学²) ○福岡 美海¹・高嶋 洋平¹・赤松 謙祐¹・鶴岡 孝章¹

Fabrication of MOF-dispersed polymer thin films by direct synthesis of MOF crystals (¹Graduate School of Frontiers of Innovative Research in Science and Technology, Konan University, ²Konan University) ○Myu Fukuoka¹, Yohei Takashima², Kensuke Akamatsu², Takaaki Tsuruoka²

Metal-organic frameworks (MOFs) composed of metal ions and organic ligands show great adsorption properties based on regularly arranged nanopores. Direct synthesis of MOF crystals in the polymer substrate are of great importance in the formation of MOF/polymer mixed matrix membranes. In this study, we have developed novel method for MOF synthesis in a metal ion-doped polymer substrate. XRD measurements implied that HKUST-1 crystals were formed inside polymer films at ligand concentrations of 80 mM or higher. When the ligand concentration was 100 mM, the size of the obtained HKUST-1 crystals inside polymer films was about 100 nm.

Keywords : *Metal-organic frameworks; Mixed-Matrix Membrane*

金属イオンと有機配位子からなる金属有機構造体は、細孔のサイズや化学的性質に応じた分子を吸着することができることから、MOF とポリマーを組み合わせた分離膜が注目されている。しかし、MOF をポリマー内に均一に分散することは困難である。そこで、本研究室では高分子基板上に MOF を直接合成する手法の検討を行ってきた。しかし、高分子基板表面だけでは MOF の担持量に限界があることや密着性が弱く剥離しやすいことなどの問題が考えられる。本研究では、金属イオンドーパド高分子薄膜を用いて、高分子基板への MOF の直接合成を行った。合成時の配位子濃度が 80 mM 以上の場合にはフィルム上に MOF はほとんど合成されず、フィルム内に MOF が合成されることを示唆する結果が得られた。また、断面の EDX 測定より、フィルム内部の MOF はフィルム内部に均一に分散していることが示唆される結果が得られた。

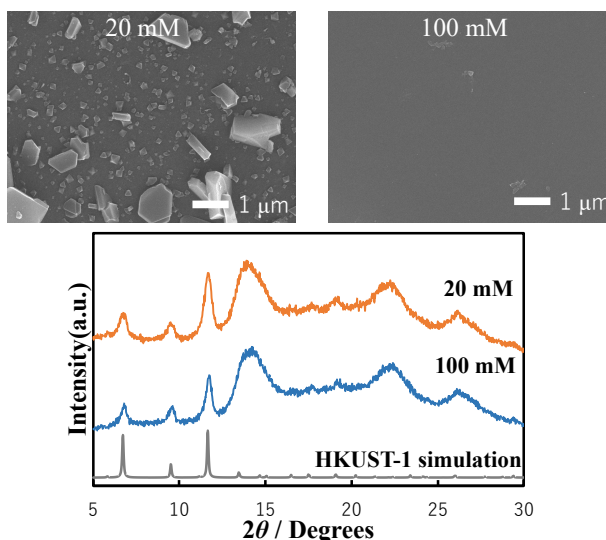


Figure. SEM images and XRD patterns of the obtained HKUST-1 film using the ligand solution with different concentration (20 and 100mM).

分岐アルコキシ基を有するイソフタル酸および銅(II)イオンからなるカゴメ型 MOF の合成と吸着特性

(名大院工) ○竹内 優紀乃・Jenny Pirillo・Liyuan Qu・日下 心平・土方 優・井口 弘章・松田 亮太郎

Synthesis and Adsorption Properties of Kagomé MOFs Consisting of Cu(II) Ion and Isophthalate with Branched Alkoxy Groups (*Graduate School of Engineering, Nagoya University*) ○Yukino Takeuchi, Jenny Pirillo, Liyuan Qu, Shinpei Kusaka, Yuh Hijikata, Hiroaki Iguchi, Ryotaro Matsuda

Metal-organic frameworks (MOFs) are crystalline solids formed by self-assembly of metal ions and organic ligands. Among them, flexible MOFs exhibit gate-opening adsorption behavior, in which a sudden increase in adsorption amounts occurs along with crystal structure change under a certain pressure of gases. Flexible MOFs are expected to enable efficient gas separation because they can adsorb and desorb gases in a narrow pressure range. Kagome-type MOFs are composed of copper(II) ions and isophthalic acid and have a stacked two-dimensional Kagome-shaped layer structure. They exhibit gate-opening carbon monoxide adsorption at low temperatures due to the coordination of carbon monoxide to copper(II) ions and the increase of the interlayer distance. Such adsorption behavior varies greatly depending on the substituent of isophthalic acid. In addition, the adsorption behavior of some Kagome MOF is also changed by the synthetic conditions. In this study, to control the adsorption behavior of Kagome-type MOFs, ligands with branched-chain substituents, which are expected to increase of inter-layer distance by steric repulsion, were used, and Kagome MOF crystals were synthesized under various conditions. After that, their adsorption properties were compared.

Keywords : *Metal-organic framework; gas adsorption; gate-opening adsorption*

Metal-organic framework (MOF) は金属イオンと有機配位子が自己集合することで形成される結晶性固体で、内部に均一なナノメートルサイズの細孔を有しており、ガスの吸着や分離への応用が期待されている。中でも柔軟性を有する MOF は、ゲスト分子がある一定以上の圧力で存在する時、結晶構造の変化と共に急激な吸着量の増加を起こすゲート型吸着挙動を示す。柔軟性 MOF は狭い圧力範囲でガスの吸脱着ができるため、効率的なガス分離が可能になると期待されている。カゴメ型 MOF は銅(II)イオン及びイソフタル酸からなり、カゴメ格子状の2次元層状骨格が積み重なった結晶構造を有する。カゴメ型 MOF は低温において銅(II)イオンへの一酸化炭素の配位と積層間隔の拡大に伴うゲート型一酸化炭素吸着を示し、イソフタル酸の5位の置換基によってゲート吸着圧力などの吸着挙動が大きく変化する。一方、一部のカゴメ型 MOF は合成条件を変えると、結晶構造や結晶性が同じであっても全く異なる吸着挙動を示す。本研究では、カゴメ型 MOF のゲート型吸着挙動の制御のため、立体反発により積層間隔の拡大に寄与できると期待される分岐鎖置換基を有する配位子を用い、様々な条件でカゴメ MOF 結晶を合成した。また、MOF 合成条件による吸着特性の変化を比較した。

規則配列した MOF 粒子集合体の作成とその MOF 薄膜への変換

(名大工¹・名大院工²) ○福地 咲樹¹・根喜田 康平²・Jenny Pirillo²・Liyuan Qu²・日下 心平²・土方 優²・井口 弘章²・松田 亮太郎²

Fabrication of Regularly Arranged MOF Particle Assemblies and Conversion to MOF Thin Films (¹*School of Engineering, Nagoya University*, ²*Graduate School of Engineering, Nagoya University*) ○Saki Fukuchi,¹ Kohei Negita,² Jenny Pirillo,² Liyuan Qu,² Shinpei Kusaka,² Yuh Hijikata,² Hiroaki Iguchi,² Ryotaro Matsuda²

Membrane separation is a method of separating mixtures using the difference in permeability of molecules through membranes and has attracted attention as a low energy cost separation method. Metal-Organic Frameworks (MOFs) are crystalline nanoporous materials consisting of metals ion and organic ligands. MOF-based gas separation membranes have attracted attention because of MOFs' pore uniformity and designability. However, reported MOF membranes are polycrystalline, thus irregular crystal orientation and presence of grain boundaries sometimes deteriorates the permeability and selectivity. To address this matter, in this study, we tried to fabricate a regular assembly of uniform-sized MOF crystals, followed by conversion to a thin film by secondary growth to fill grain boundaries. We expect that the resulting MOFs would ideally be a giant single crystal, which would be free of grain boundaries and uniformly oriented. In fact, we assembled uniform-sized crystals into 2-dimensional sheet using Kagome type MOF composed of Cu(II) ions and isophthalic acid ligand, then the obtained assembly was heated to fuse particles with each other.

Keywords : *Metal-organic frameworks; Nanospace; Gas separation membrane*

膜分離は、分子の膜透過速度を利用して混合物を分離する手法であり、エネルギーコストの低い分離方法として注目されている。多孔性金属錯体の中でも無限骨格を有する Metal-Organic Framework (MOF)は、金属イオンと有機配位子からなる均一な細孔を有する結晶材料である。MOF は細孔空間の自由な設計により、分子の拡散速度を変化させることができることから、MOF を用いた分離膜の研究が盛んに行われている。しかしこれまで報告されている MOF 膜のほとんどは多結晶であり、結晶配向の不均一性や結晶粒界の空隙によるガス透過率や選択率への悪影響が懸念されている。そのため、これらの問題を解決する成膜方法の開発が望まれている。

そこで本研究では、粒径の揃った MOF 結晶が規則的に配列した集合体を作製した後、結晶を二次成長させることで粒子間隙を埋めて薄膜に変換することを試みた。このようにして得られる MOF は理想的には巨大な単結晶となるため、粒界が無く、配向が均一になると期待される。実際に、銅(II)イオンとイソフタル酸誘導体からなる kagome 型 MOF について、粒径を揃えて合成した結晶を二次元シート状に集積させた。さらに、集合体を加熱することで粒子同士が融合したことを確認した。