

ジルコニウム系金属有機構造体 (Zr-MOF) は、ジルコニウムを中心金属とする非常に安定した MOF である。UiO-66 は、ジルコニウム (Zr) クラスターを中心にテレフタレートが配位した Zr-MOF の代表例であり、高い比表面積、調節可能な細孔環境を有している。しかし、一般的な合成方法では、始めに Zr クラスターを系中で構築し、その後テレフタレート配位子との反応により MOF 結晶構造を得る、2 段階の反応経路が用いられる。この場合、系中に存在する Zr クラスターの濃度が反応条件ごとに大きく異なることから、生成する結晶サイズ、クラスター/配位子欠損の量にばらつきが生じやすいことが問題であった。そこで、塩化ジルコニウム (ZrCl_4) とピバル酸 (PivOH) から生成する、あらかじめ単離可能な多核 Zr-ピバレート錯体 ($\text{ZrPiv: Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{OPiv})_{12}$ ^[1]) をクラスター原料として用いることで、系中のクラスター濃度を任意に制御可能となると考えた。本研究では、ZrPiv の配位子交換反応に基づく結晶生成・成長過程の詳細な検証を試みた。また、溶液法の他に、溶媒の使用量を大幅に削減可能なメカノケミカル合成での Zr-MOF の合成検討も行い、ZrPiv を出発原料とする Zr-MOF の新規合成手法の開拓を目指した。

文献 Jerozal, R. T. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **2023**, 145, 13273–13283.