

水素結合ネットワーク構造を有するシュウ酸架橋 配位高分子の構造とプロトン伝導性

(九大院理¹、JST-CREST²) ○貞清 正彰¹、山田 鉄兵¹、北川 宏^{1,2})

【序論】配位高分子は他を凌駕する構造の設計性と多様性を持ち、様々な物性発現へのアプローチが可能であることから近年大きな研究領域を形成している。一方、室温領域で発現するプロトン伝導は、水分子によって媒介されるものが多い。しかし、Nafion[®]をはじめ、高いプロトン拡散能を示す多くの物質は非晶質であるため、構造とプロトン伝導との関連を詳細に評価するには適していない。我々は、高プロトン伝導性発現のために、固体中での水分子と酸性基の配列に着目し、配位高分子を用いて水分子と酸性基の配列を制御した、結晶性の新規プロトン伝導体の創製を目指している。本研究では、対象物質として二次元シート構造をとることで知られている $A[M_2(ox)_3]$ (ox : oxalate) の組成をもつ配位高分子に着目し、金属イオン M に 2 価の金属イオンを用い、酸性基としてカウンターカチオン A に直鎖アルキルジアミンを用いて、層間に酸性基と水分子が二次元的に配列した配位高分子を合成し、その構造およびプロトン伝導特性を評価することを目的とした。

【実験】ハニカムシート構造をとることで知られている $A[M_2(ox)_3]$ の組成を持つ配位高分子のうち、カウンターカチオン A に 1,4-ジアミノブタン (DAB) を用いて $[H_2DAB][M_2(ox)_3] \cdot 6H_2O$ (M = Zn, Mg) の組成を持つ配位高分子を水熱合成により合成した。得られた試料を用いて単結晶 X 線構造解析および各種測定を行った。

【結果と考察】得られた結晶は単結晶 X 線測定の際に室温・大気中においては結晶水が抜ける兆候が見られたため、水中から取り出し直ちに 113 K にて X 線測定を行った。構造解析により得られた $[H_2DAB][Zn_2(ox)_3] \cdot 6H_2O$ 結晶構造を Fig. 1 および Fig. 2 に示す。Zn は六配位八面体構造をとり、Zn と ox からなるハニカムシート状フレームワークを形成していた。カウンターカチオンの H_2DAB はハニカム細孔の中心に位置し、シート平面に対して垂直に配置しており、層間には H_2DAB の N 末端と結晶水が二次元に配列した水素結合ネットワークを形成していた。M = Mg の化合物についても解析の結果、同様の構造であることがわかった。

結晶水の脱離を定量するために熱重量分析を行った結果を Fig. 3 に示す。室温において 100 ml/min の N_2 フローをはじめるとすぐに水の脱離と思われる重量減少が観測され、110 °C 付近にも別の水の脱離と思われる重量減少が見られた。110 °C 付近での重量減少は、

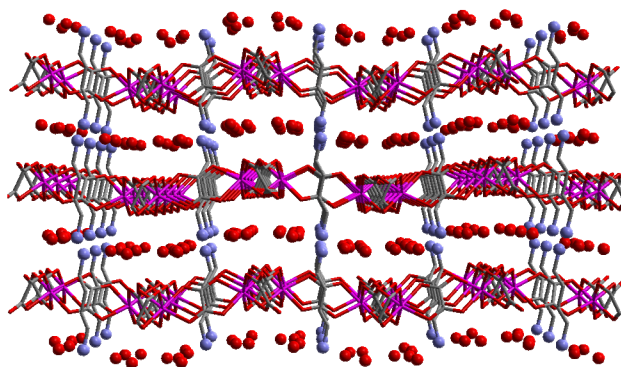


Fig. 1 $[H_2DAB][Zn_2(ox)_3] \cdot 6H_2O$ の結晶構造

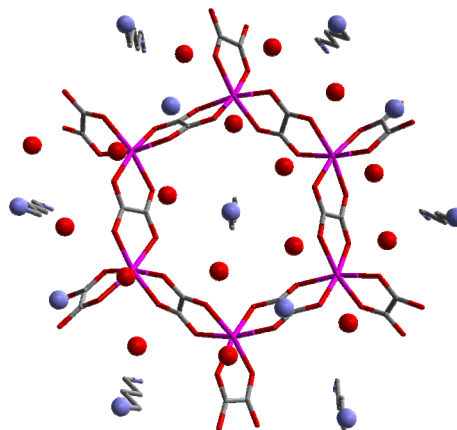


Fig. 2 $[H_2DAB][Zn_2(ox)_3] \cdot 6H_2O$ の結晶構造

[H₂DAB][Zn₂(ox)₃]·2H₂O の組成からの 2H₂O の脱離に相当する重量減少の計算値とよく一致することから、乾燥時は二水和物になっていることが示唆された。

湿度に対する結晶水の状態を検討するために水吸着組成等温線測定を行った結果を Fig. 4 に示す。測定の結果、二水和物と六水和物に相当するテラスが観測され、二水和物から六水和物への構造変化と思われる挙動が観測された。また、二水和物と六水和物間の吸脱着において、大きなヒステリシスが観測された。再測定の結果からこれらの吸着挙動は可逆的であることが明らかとなった。

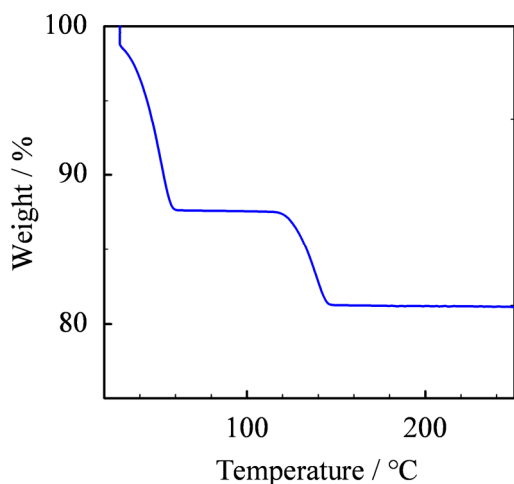


Fig. 3 [H₂DAB][Zn₂(ox)₃]·6H₂O の熱重量分析

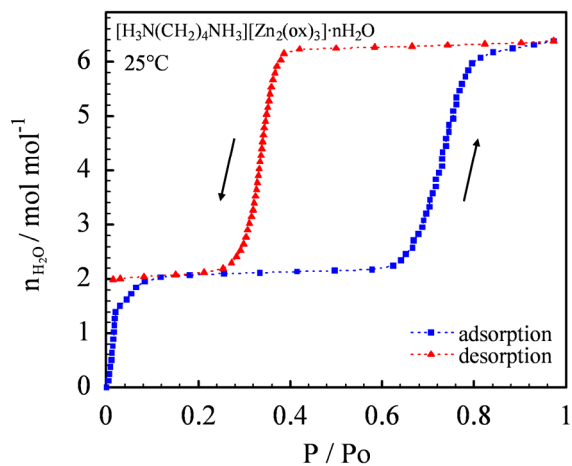


Fig. 4 [H₂DAB][Zn₂(ox)₃]·6H₂O の水吸着組成等温線

水吸着測定を踏まえ、前処理として乾燥後に大気中にさらし、流動パラフィンで保護して単結晶 X 線構造解析を行った。解析により得られた結晶構造は Fig. 5 に示す構造であり、そこから組成は [H₂DAB][Zn₂(ox)₃]·2H₂O であることがわかった。六水和物ではシートが完全に平面でなかったのに対し、二水和物ではシートは完全に平面に変化し、H₂DAB は平面に対して傾いた構造に変化していた。また、水の減少に伴って水素結合のネットワークは失われ、局所的な水素結合へと変化していた。このように湿度に依存して結晶構造が可逆的に変化することが明らかとなった。それぞれの結晶学的パラメータは Table. 1 に示している。当日は詳細な構造とプロトン伝導性との関連について報告を行う。

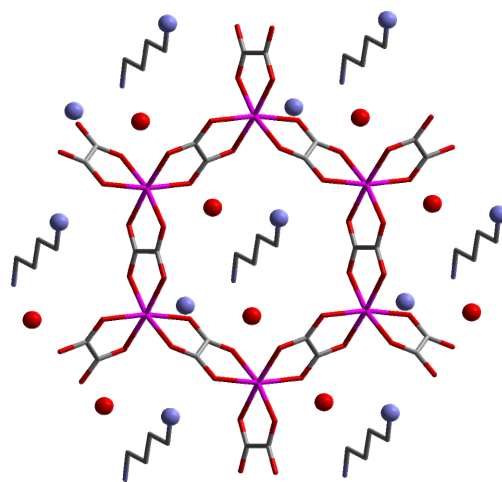


Fig. 5 [H₂DAB][Zn₂(ox)₃]·2H₂O の結晶構造

Table. 1 [H₂DAB][Zn₂(ox)₃]·nH₂O の結晶学的パラメータ

	Spacegroup	<i>a</i> / Å	<i>b</i> / Å	<i>c</i> / Å	<i>α</i> / deg	<i>β</i> / deg	<i>γ</i> / deg	<i>R</i> ₁
[H ₂ DAB][Zn ₂ (ox) ₃]·6H ₂ O	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	8.319(3)	15.683(5)	9.403(3)	90	114.6714(11)	90	0.066
[H ₂ DAB][Zn ₂ (ox) ₃]·2H ₂ O	<i>P</i> 1	6.720(3)	8.897(3)	9.532(3)	62.827(10)	88.709(15)	71.795(12)	0.062