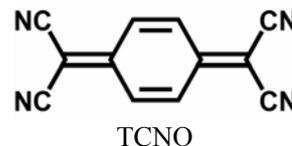


TCNQ を用いる多孔性錯体結晶の構造と機能

(京大院工) ○下村悟, 松田亮太郎, 堀毛悟史, 北川進

【序】金属イオンと有機配位子の自己集合により形成される多孔性金属錯体はその柔軟な構造によって導入されるゲストに応答し、その性質を大きく変化しうる結晶性の物質群であり、高い設計性とあわせて従来の多孔性物質とは一線を画す新しい材料として注目されている。本研究ではその高い設計性に着目し、酸化還元活性な 7,7,8,8-tetracyanoquinone-*p*-dimethane (TCNQ)を多孔性金属錯体の細孔表面に導入することによって、ホスト-ゲスト間の強い相互作用を誘起し、特異な機能を持つ多孔性金属錯体の創製に取り組んできた。今回、その成果について報告する。



【結果と考察】LiTCNQ と $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 、4,4'-bipyridine(bpy)を MeOH 中及び MeOH/benzene 混合溶媒中で拡散させることにより、 $\{[Zn(TCNQ)bpy] \cdot 6(CH_3OH)\}_n$ (1) 及び $\{[Zn(TCNQ-TCNQ)bpy] \cdot 1.5benzene\}_n$ (2)の単結晶化に成功し、その構造解析を行った。錯体 1 については昨年の分子構造討論会において、その構造とゲストの電子受容性に依存したクロミズムを示すことを報告したが[1,2]、今回そのゲストとして anisole を導入した構造の解析を行い、benzene を導入したものと比較して電荷移動の度合いが小さいことが確認し、ホスト-ゲスト間に形成される相互作用について見解を得た。また、金属を Mn に置き換えた $\{[Mn(TCNQ)bpy] \cdot 6(CH_3OH)\}_n$ (3)の結晶化に成功し、Zn 錯体とほぼ同様の特性を有していることを確認した。この結果からゲストに依存したクロミズムといった特性は金属に依存せず、TCNQ に由来したものであることが示唆された。この錯体 3 のゲストを nitrobenzene に交換したものについて磁気測定を行ったところ、Mn-Mn 間に反強磁性的な相互作用が確認された。これは結晶構造から TCNQ が Mn に対して σ 配位するのみならず、 π 配位することによって Mn 間の相互作用を誘起していると考えられる。この錯体 3 における伝導度及び誘電率測定の結果についても報告する。

錯体 2 は TCNQ 二量体と Zn イオン、bpy からなる 3 次元骨格の錯体であり、ゲストとして内包されている benzene の形状に適合する空間を持つ蛇腹型の細孔を有しており、さらに TCNQ 二量体とゲストである benzene との間に H- π 相互作用を形成して

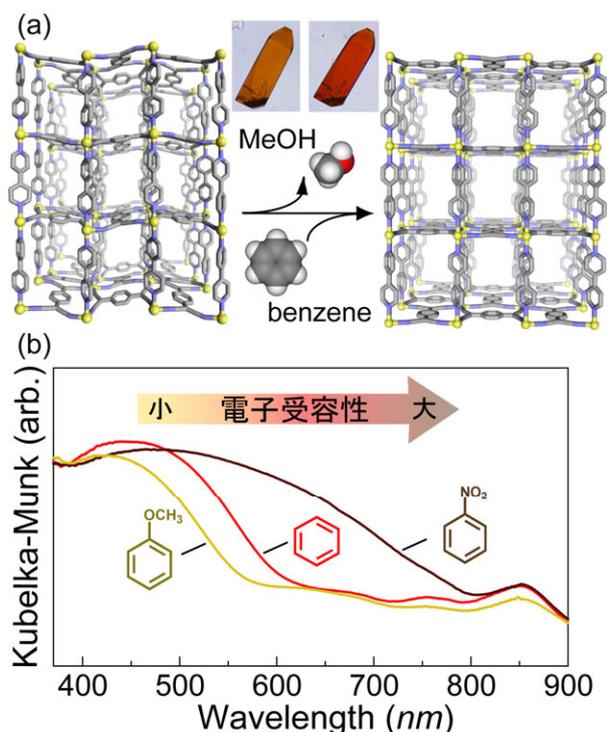


図1 (a) 錯体1の構造とゲスト交換による構造変化 (b) ゲストの電子受容性に依存した UV-vis スペクトルの変化

強く包摂していることが確認された。また、錯体 2 はゲストの吸脱着によって結晶-結晶転移を起こしその構造が柔軟に変化する第 3 世代に分類される多孔性金属錯体であることが確認された[3]。この錯体 2 において benzene の吸着測定を行ったところ、低圧部では全く吸着されないものの、ある相対圧から急峻な吸着量の増加が観測され、構造変化に伴う gate-open 型の吸着現象を確認した。一方、分子の形状や物理的性質が benzene に似通っている cyclohexane についても吸着測定をおこなったところ、全く吸着されないことが確認され、錯体 3 が分子を認識して選択的な吸着挙動を示すことを確認した。この選択性を用いて、一般に困難とされている benzene/cyclohexane 混合系(1:1)からの benzene の分離を試みたところ、benzene:cyclohexane = 98:2 という非常に高い選択性を持って錯体 2 中に吸着され、benzene を分離することが可能であることが確認された。また、混合系中の benzene の割合を減少させても高い分離能を示すこと及びリサイクル性があることも確認した。この選択性について検討するため benzene、cyclohexane に加え cyclohexene、1,3-cyclohexadiene、1,4-cyclohexadiene に対する錯体 2 の吸着能及び分離能を比較した結果、ゲスト分子の形状とホスト-ゲスト間相互作用に関連する水素分子を認識していることが示され、錯体 2 の構造柔軟性と相互作用点が協奏的に機能することでこの高い選択性が実現していることが分かった。詳細については講演時に報告する。

Reference

- [1] 下村悟、松田亮太郎、北川進、分子構造総合討論会 2006、講演番号 PR0267
 [2] S. Shimomura, R. Matsuda, T. Tsujino, T. Kawamura, S. Kitagawa, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 16416-16417.
 [3] S. Kitagawa, R. Kitaura, S. Noro, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2334-2375.

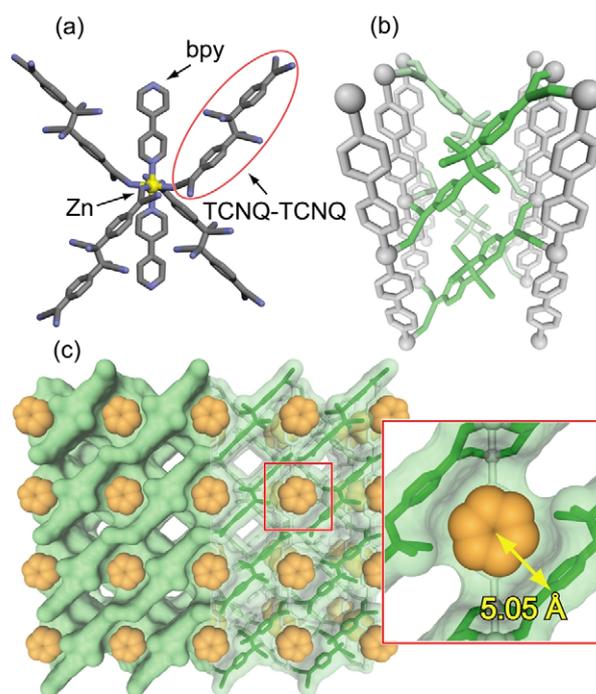


図 2 (a) 錯体 2 の Zn の配位環境と (b) 集積構造、及び (c) benzene 分子の吸着構造

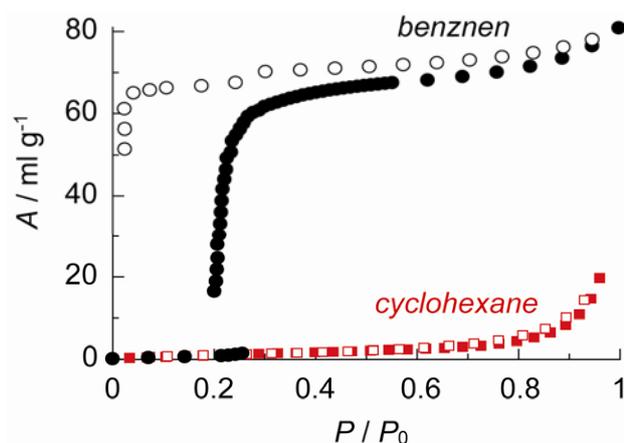


図 3 錯体 2 における benzene と cyclohexane の吸着等温線