

ピリジン四面体型配位子を用いた配位高分子の合成とその電気化学的性質

(九大院理¹, JST-CREST²)

○重松 明仁¹, 山田 鉄兵¹, 北川 宏^{1,2}

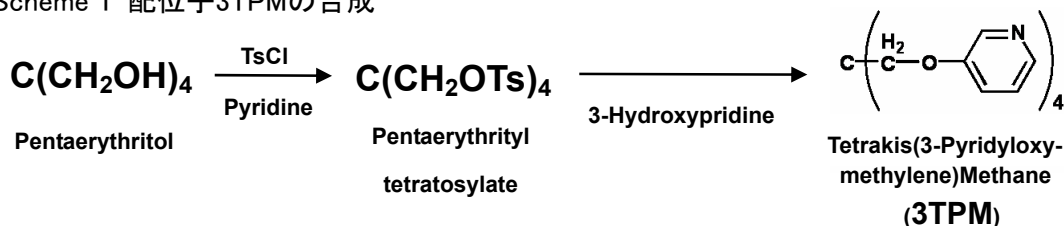
【緒言】

近年、多孔性配位高分子は、特異な吸着挙動やその多孔性内部での特異な現象から注目を集めている。しかし、金属イオンが持つもう一つの特徴である触媒活性についてはこれまで研究例が少なかった。これは、配位高分子を構築する上で、金属イオンが連結点となっており、その結合は主に配位子と結合するために用いられ、触媒活性に利用可能な不飽和な結合を生成することが困難なためである。この不飽和な結合を生成するために、金属イオンの連結点としての役割を配位子の方にも付与する方法が考えられる。金属イオンの結合様式は、八面体型や四面体型などのように立体的な結合をとる。配位子を連結点として利用するためには、金属イオンと同様の立体的な結合をとる配位子を選択しなければならない。そのことから、立体的な結合をとることのできない従来の平面型ではなく、非平面型である四面体型の配位子を選択した。今回、この四面体型配位子として、Tetrakis(3-Pyridyloxymethylene)Methane (3TPM)に注目した。その結果、新規に銅イオンを用いた配位高分子を合成し、その結晶構造解析に成功した。加えて、この配位高分子が触媒に利用できるかを調べるために、銅イオンの酸化還元挙動を電気化学的な手法から調査した。

【実験】

配位子 3TPM の合成は以下の Scheme 1 に従って行っていった。原料の Pentaerythritol から、Pentaerythrityl tetratosylate を合成し、さらに、3-Hydroxypyridine との反応により、3TPM を合成した。同定は ¹H-NMR、IR スペクトル及び、元素分析によって行った。3TPM と塩化銅 2 水和物を H 字管中で拡散させることで単結晶 1 を得た。得られた単結晶を用いて X 線結晶構造解析及び、粉末 X 線回折、サイクリックボルタンメトリー (CV) 測定を行った。

Scheme 1 配位子 3TPM の合成



【結果と考察】

1 の X 線結晶構造解析の結果を示す (Fig. 1)。1 は、c 軸方向に約 8.5 Å と 6 Å ほどの一次元細

孔が存在する配位高分子であることがわかった。配位子の4つのピリジン環のうち2つが c 軸に平行(PyA)で、残り2つが c 軸より 70° 傾いていた(PyB)。小さい細孔は4つの PyA で構成され、大きい細孔は4つの PyA 及び4つの PyB からなる8角形構造であった。銅イオンは、異なる4つの配位子から、それぞれ一つのピリジン環が 2.07 Å の距離で、配位していた(Fig. 2)。そして、銅イオンのアキシャル位には塩化物イオンが2つ、2.81 Å の距離で、弱く配位していた。この単結晶は、空气中に放置しておくと、すぐに細孔内から水分子が脱着し、アモルファスに変化した。そして、その試料に水または、メタノールを添加した場合、結晶性化合物に戻った。

1 の試料を乳鉢で粉碎し、グラッシーカーボン(GC)電極上に塗布して作用電極とし、CV 測定を行った(Fig. 3)。図より、0.3V 付近に、Cu(II)⇌Cu(I)に由来する酸化還元波を観測した。測定前後において、試料を何も塗布していないGC電極で、溶液の CV 測定を行ったが、銅に由来する酸化還元波は観測されず、1はCV測定により分解が起らなかった(Fig. 3 中、Background)。このことから、Cu(II)から Cu(I)に変化したことで、構造的な歪みが生じると予想されるが、1は安定にかつ、可逆的にredoxを示すことがわかった。また、クーロメリー測定を行ったところ、3.64%の割合で酸化還元反応が起きていることが観測されたことから、この反応は、表面及び、内部が酸化還元に関与していることがわかった。当日は、異なる電解質におけるこの酸化還元挙動の違い、及びアモルファスと結晶における構造の違いを X 線吸収微細構造(XAFS)の測定から検証したので、合わせて報告する。

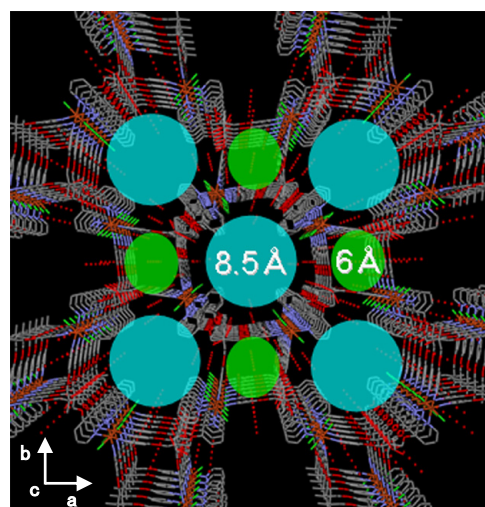


Fig. 1 1 の結晶構造

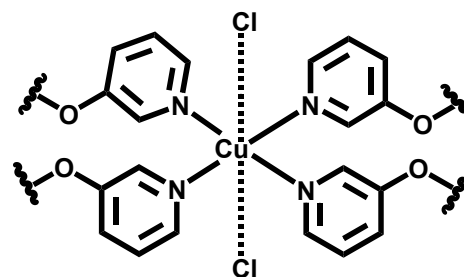


Fig. 2 1 の Cu 周りの構造

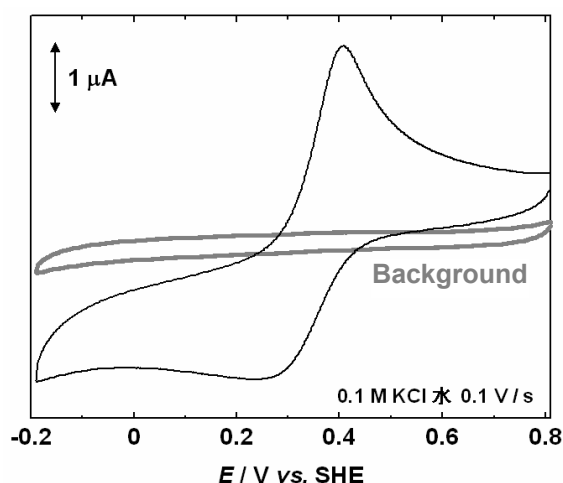


Fig. 3 1 のサイクリックボルタモグラム