

多孔性配位高分子の骨格収縮を経る多段階アルコール吸着挙動

(山口大院理工) ○山崎 有加里, 植村 一広, 喜多 英敏

【緒言】

近年、活性炭、ゼオライトに次ぐ新たな多孔性材料として多孔性配位高分子に注目が集まっている。この物質群は、金属の配位環境を考慮し、有機配位子の修飾によって、細孔を自在に設計/合成可能である。最近では、ゲスト分子に応答して骨格が変化する柔軟性多孔性配位高分子が報告され、この特性を活かした、ガス貯蔵、触媒、分離への応用が期待されている。

ジャングルジム型多孔性配位高分子 ($[\text{Zn}_2(1,4\text{-bdc})_2(\text{dabco})]_n$ (**1**, $\text{H}_2(1,4\text{-bdc}) = 1,4\text{-benzenedicarboxylic acid}$, $\text{dabco} = 1,4\text{-diazabicyclo}[2,2,2]\text{octane}$) は、亜鉛ランタン型錯体をベースに、ジカルボン酸系配位子とジアミン配位子で構成され、規則的な三次元構造を形成している。構造内には $7.5 \times 7.5 \text{ \AA}^2$ の 1 次元の均一細孔を有している。¹⁾ 以前、当研究室では、**1** におけるアルコール吸着過程が、2 段階で進行することを見出した。^{2), 3)} 特に、*i*-PrOH では、2 段階吸着が顕著であり、骨格が著しく収縮した中間体を経て、再び元の細孔径に戻りながら飽和に達する吸着過程であることを明らかにしている (図 1)。一般に、多孔性配位高分子での骨格変化を伴う吸着では、ゲスト分子が骨格を押し広げながら吸着する膨張現象がみられるが、**1** の *i*-PrOH 吸着の 1 段階目では、骨格が高度に収縮する特異的な変化がみられた。この逆現象の原因は、骨格とゲスト分子との相互作用によるものではないかと考えているが、詳細なメカニズムの解明には至っていない。そこで、本研究では、骨格収縮を経る 2 段階吸着過程を本質的に明らかにすることを目的とし、さらなる **1** のアルコール吸着の追跡と新しいジャングルジム型多孔性配位高分子の合成、同様のアルコール吸着測定を行ったので、報告する。

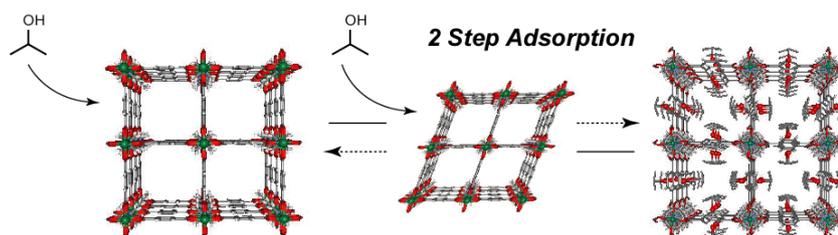


図 1.1 の骨格収縮を経る *i*-PrOH 吸着.

【結果と考察】

1.1 の EtOH, *i*-PrOH, Me_2CO 吸着過程の比較

1 の EtOH と Me_2CO の等温吸着曲線は、EtOH がステップを伴い、*i*-PrOH の場合と同様に 2 段階吸着をし、 Me_2CO では 1 段階で吸着が進行していた。つまり、EtOH 吸着は、骨格が収縮した中間状態を経ると考えられる。いずれの吸着質でも、温度を変えて ($15 \sim 55 \text{ }^\circ\text{C}$) 吸着測定を行ったが、吸着量に変化はみられなかった。吸着過程の全吸着エネルギーを、蒸発エンタルピーを考慮して、示差走査熱量 (DSC) 測定によって算出した。中間状態と飽和状態のエネルギー差は、等温吸着曲線を元に、クラウジウス-クラペイロンの式に従って算出した。表 1 に示したとおり、全吸着エネルギーは、*i*-PrOH のときが最も小さく、これは 1 段階目の吸着エネルギーが小さいためだと考えられる。

表 1.1 のアルコール吸着での吸着エネルギー.

溶媒	1 ↔ 中間状態	中間状態 ↔ 飽和状態
EtOH	-70.0	-70.4
IPA	-31.9	-81.6
Me_2CO	—	-148.5

単位 [kJ/mol]

2. 官能基を導入した新しい多孔性配位高分子の合成とアルコール吸着等温線の追跡

1 のベンゼン環部位に官能基を導入した、3 種類の新しいジヤングルジウム型多孔性配位高分子を合成した。bromobenzenedicarboxylic acid (= $H_2(1,4\text{-bdc-Br})$)、nitrobenzenedicarboxylic acid (= $H_2(1,4\text{-bdc-NO}_2)$)、2,5-dichlorobenzenedicarboxylic acid (= $H_2(1,4\text{-bdc-Cl}_2)$)を用いて、1 と同様の合成法で、それぞれ、 $\{[Zn_2(1,4\text{-bdc-Br})_2(\text{dabco})] \cdot x\text{DMF}\}_n$ (2 $\rightarrow x\text{DMF}$)、 $\{[Zn_2(1,4\text{-bdc-NO}_2)_2(\text{dabco})] \cdot x\text{DMF}\}_n$ (3 $\rightarrow x\text{DMF}$)、 $\{[Zn_2(1,4\text{-bdc-Cl}_2)_2(\text{dabco})] \cdot x\text{DMF}\}_n$ (4 $\rightarrow x\text{DMF}$)を得た。2-4 の単結晶 X 線構造解析の結果、1 と同型の規則的な 3 次元構造を形成し、確かに官能基が導入されていることがわかった (図 2)。また、DMF 吸着時の 2-4 の結晶構造中のベンゼン環は、細孔に対して傾いていることがわかった。さらに、ブロモ基を導入した 2 $\rightarrow x\text{DMF}$ の結晶構造は、より歪んだ菱形構造を形成しており、導入したブロモ基が大きい

ためと考えられる。

2 と 3 における EtOH 吸着では、いずれも吸着活性を示した (図 3)。1 細孔あたりの EtOH 吸着量は、1 は 6 分子、2 は 4.6 分子、3 は 4.5 分子であり、2 と 3 の EtOH 吸着量は、1 よりも少なかった。興味深いことに、1 と異なり、2 と 3 の EtOH 吸着では、ステップはみられず、1 段階で吸着が進行することがわかった。つまり、2 と 3 では、中間状態を介して吸着せず、これは、1 の EtOH 吸着において、EtOH 分子の 1 段階目吸着サイトに相当する箇所を、2 と 3 中の官能基が吸着を阻害しているためと考えている。当日は、4 の EtOH 吸着測定結果を含めて、包括的に発表する予定である。

参考文献

- 1) Dybtsev, D. N.; Chun, H.; Kim, K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 5033-5036.
- 2) Uemura, K.; Yamasaki, Y.; Komagawa, Y.; Tanaka, K.; Kita, H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 6662-6665.
- 3) Uemura, K.; Komagawa, Y.; Yamasaki, Y.; Kita, H. *Desalination* **2008**, in press.

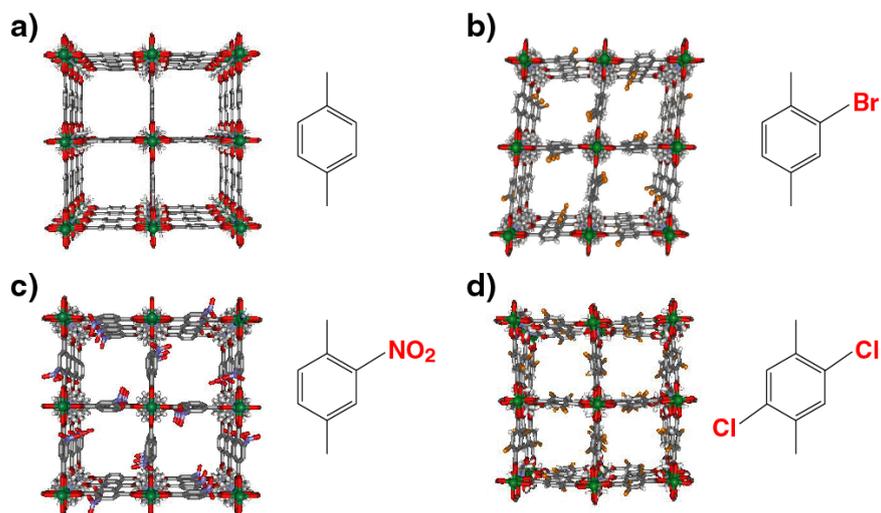


図 2. 官能基を導入した多孔性配位高分子の結晶構造. (a) 1、(b) 2 $\rightarrow x\text{DMF}$ 、(c) 3 $\rightarrow x\text{DMF}$ 、(d) 4 $\rightarrow x\text{DMF}$.

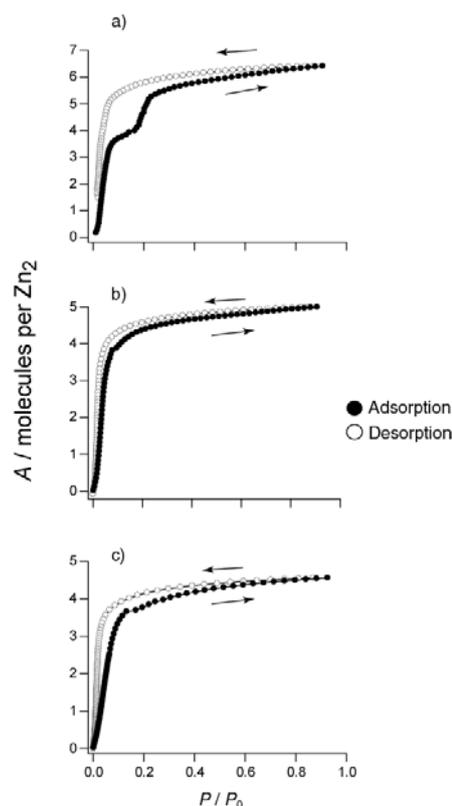


図 3. EtOH 吸着測定結果. (a) 1 (298 K)、(b) 2 (308 K)、(c) 3 (298 K).