

## 相互嵌合錯体の合成とその分離機能

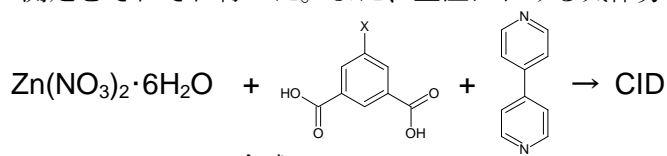
(京大院工<sup>1</sup>, 物質 - 細胞統合システム拠点<sup>2</sup>, ERATO 北川統合細孔プロジェクト<sup>3</sup>)

○中川 啓史<sup>1</sup>・田中 大輔<sup>1</sup>・下村 悟<sup>1</sup>・北川 進<sup>1,2,3</sup>

[序] 金属イオンと多座の有機配位子を自己集積させることで結晶性の化合物である多孔性配位高分子を得ることが出来る。多孔性配位高分子は、高い規則性、設計性、構造柔軟性などといった特徴を有しており、それを活かした研究が近年盛んに行われている。その中でも、一部の多孔性配位高分子では、ゲスト分子の吸脱着に応じて結晶性を保ちつつ構造が柔軟に変化するというこれまでの多孔性材料には見られない現象が確認されており、その現象を利用することで従来の多孔性材料とは異なるメカニズムによる分子補足や分離といった機能への応用が期待されている。<sup>1</sup>特に、分離への応用に対し、構造柔軟性に由来する現象の一つである、一定の圧力に達することで吸着を開始する現象(吸着開始圧の発現)が非常に有効であると考えられている。<sup>2</sup>本研究では、亜鉛イオンと bpy (= 4,4'-bipyridyl)、そして X-ipa(イソフタル酸誘導体)を自己集積させることで二次元シートがかみ合った構造、インターデジテイト(相互嵌合)構造を有する多孔性配位高分子(CID)を合理的に合成 (Scheme.1) し、構造と吸着との相関を見出し、吸着開始圧の制御を行うことに成功した。また、多成分系の吸着装置を開発し、それを利用することで分離に対する吸着開始圧の有効性について評価を行った。

[実験] 硝酸亜鉛(II)六水和物、X-ipa、bpy を用いて、様々な多孔性錯体 (CID)を合成し、単結晶構造解析により構造を決定した。次に、CID に様々な吸着質を吸着させた状態での XRPD、TG を測定し、吸着質に応じた構造柔軟性を有していることを確認した。また、CID を用いて気体分子や溶媒分子の吸脱着特性を評価した。特に、気体分子として二酸化炭素、酸素、窒素、溶媒分子として水を選択し、単成分の吸着等温線の測定をそれぞれ行った。また、室温における気体分子の混合状態での吸着測定を行い、その分離能の評価をした。

[結果と考察] ここでは、様々な CID の中で、X-ipa として、既に報告している ipa (= isophthalic acid)を用いた錯体 CID-H (= [Zn(ipa)(bpy)]<sub>n</sub>)<sup>3</sup> と、nipa (= 5-nitroisophthalic acid)を用いた錯体 CID-NO2 (= [Zn(nipa)(bpy)]<sub>n</sub>) について詳細を述べる。(Fig. 1) どちらも単結晶構造解析により亜鉛イオンのアキシャル位に bpy、エクソトリアル位に X-ipa が配位することで二次元シートを構



Scheme.1 CID の合成スキーム

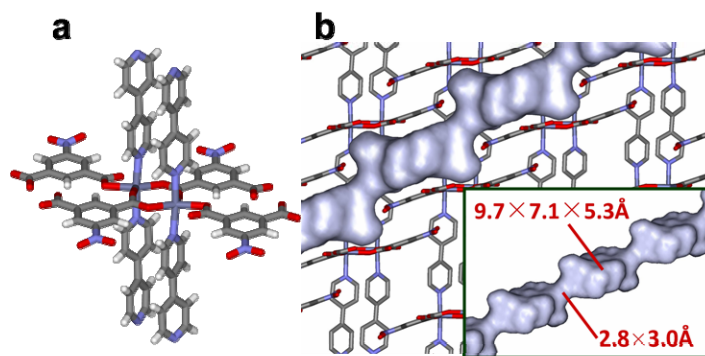


Figure.1 a) CID-NO2 における金属周りの配位環境  
b) CID-NO2 の集積構造と蛇腹型一次元細孔

築し、そのシート同士がかみ合うような形でお互いにスタックすることでこの構造が形成しており、一次元蛇腹型細孔を有していることが分かった。また、その細孔径は吸着質に対し非常に狭くなっているところがあるため、吸着するためには構造変化を伴わなければならないことが明らかとなった。さらに、結晶構造を詳細に検討したところ、CID-H に比べ、CID-NO2の方が、シート間の相互作用が強いため構造変化を起こしにくく、そのため吸着開始圧もより高压側にシフトすることを予測することが出来る。

単成分吸着測定から、どちらの錯体においても、77Kにおいて窒素、酸素は吸着しないことが確認された。しかし、195Kにおける二酸化炭素において、CID-Hは低压から立ち上がるいわゆる Type I の吸着プロファイルを描くのに対し、CID-NO2においては  $P/P_0 = 0.013$  で吸着開始圧が観測された。(Fig.2) さらに、25°Cにおける水吸着においてはCID-Hは  $P/P_0 = 0.60$  で吸着開始圧が見られ、CID-NO2ではより高压側である  $P/P_0 = 0.84$  で吸着開始圧が確認された。(Fig.3) この挙動は、結晶構造による予測と良い一致を示しており、シート間相互作用を変化させることで吸着開始圧を制御することが可能であることを見出した。

合理的に合成した他のCIDの吸着挙動とその比較に関して、それから、吸着開始圧の多成分混合系での分離への応用に対する有効性に関しては、当日に報告する。

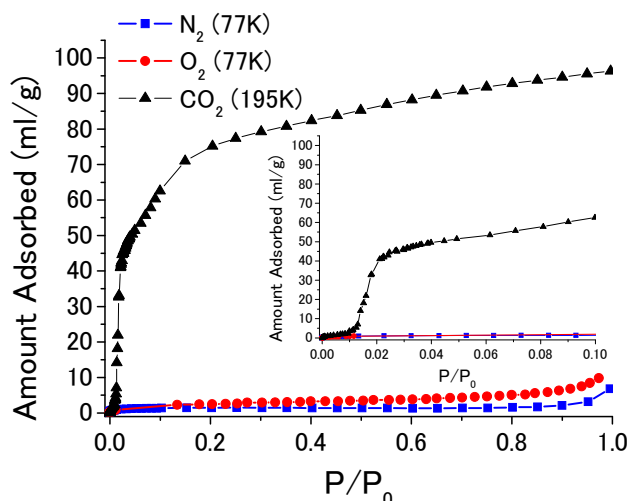


Figure.2 CID-NO2 の気体分子に対する吸着等温線

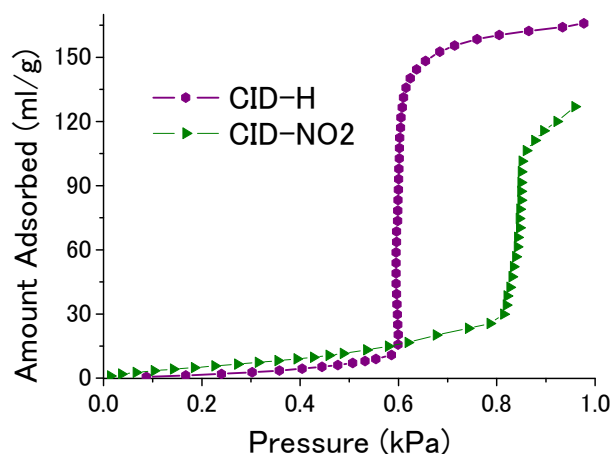


Figure.3 CID-H と CID-NO2 における水の吸着等温線

#### [参考文献]

- [1] R. Matsuda, R. Kitaura, S. Kitagawa, Y. Kubota, T. C. Kobayashi, S. Horike, and M. Takata, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 14063 (2004)
- [2] R. Kitaura, K. Seki, G. Akiyama, and S. Kitagawa, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **42**, 428 (2003)
- [3] S. Horike, D. Tanaka, K. Nakagawa, and S. Kitagawa, *Chem. Commun.*, 3395 (2007)