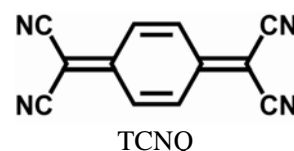


## 柔軟性細孔の表面修飾による選択的分子捕捉

(京大院・工<sup>1</sup>, ERATO・北川統合細孔プロジェクト<sup>2</sup>, 物質-細胞統合システム拠点(iCeMS)<sup>3</sup>, 理化学研究所<sup>4</sup>) ○下村悟<sup>1</sup>, 中川啓史<sup>1</sup>, 松田亮太郎<sup>2,3</sup>, 大場正昭<sup>1</sup>, 北川進<sup>1,2,3,4</sup>

【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、配位結合といった比較的弱い結合によって構築された柔軟な構造を有し、導入されるゲスト等、外場に応答し、その性質を大きく変化する結晶性の物質群である。また構成する有機配位子を選択することにより容易に細孔構造や細孔特性および、そこから生まれる機能、物性を設計することが重要な特徴であり、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 [1]。これまで我々はその高い設計性に着目し、酸化還元活性な 7,7,8,8-tetracyano-*p*-quinodimethane (TCNQ) を多孔性金属錯体の細孔表面に導入してホスト-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について報告してきた。今回は、これまで報告したベンゼン/シクロヘキサン混合系で高い分離機能を示す金属錯体が気体分子に対しても特異な選択性を示すことを見出したので報告する。



【結果と考察】LiTCNQ と  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 、4,4'-bipyridine(bpy) を MeOH/benzene 混合溶媒中で拡散させることにより、 $\{[Zn(TCNQ-TCNQ)bpy] \cdot 1.5benzene\}_n$  (1) が単結晶化し、この錯体 1 については昨年のも分子科学討論会において、構造情報および、構造柔軟性と相互作用点が協奏的に機能することによるベンゼン/シクロヘキサン、及び六員環分子混合系におけるベンゼンの高選択的分離機能を報告したが [2,3]、今回は気体分子を吸着する際にも柔軟性骨格とホスト-ゲスト間相互作用が強く関与した特異な選択性を示すことを確認した。

錯体 2 は合成直後ゲストとしてベンゼンを取り込んでおり (図 1)、これを加熱真空引きすることでゲストが取り除かれた異なる結晶相 (錯体 2') へと変化する。この錯体 2' は構造変化により細孔を失っており、 $N_2$ 、 $CO_2$ 、Ar とともに低温、室温高压いずれの条件でも吸着しない。一方、 $O_2$  に関しては室温高压下では同様に吸着しないのに対し、低温下では、ある相対圧から構造変化を伴いながら急峻に吸着を開始するゲートオープン型の吸着現象を示すことを見出した (図 2)。また、NO においては  $O_2$  と同様の挙動を示すものの、その低温下での吸着量が  $O_2$  に対して 1.5 倍ほどを示し、ゲスト分子の特性に大きく依存した現象であることが示唆された。近年このような選択性を示す多孔性材料

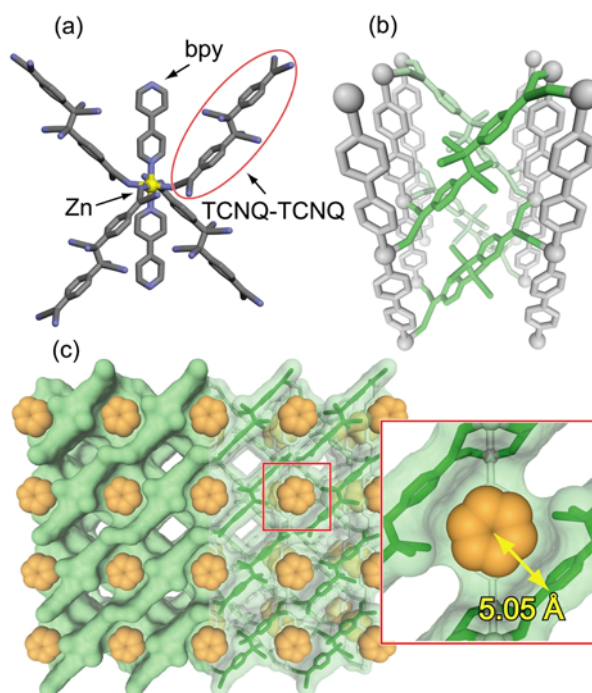


図 1 (a) 錯体 2 の Zn の配位環境と (b) 集積構造、及び (c) benzene 分子の吸着構造

は報告されておらず、そのメカニズムの解明は極めて重要であるといえる。

O<sub>2</sub>, NO のみホストの構造変化を誘起し吸着されるという事実から、これら分子の常磁性的性質もしくは酸化還元能が関与していることが期待され、これを明らかにするために錯体 2 の ESR スペクトル測定をおこない、酸素吸着挙動を追った。合成直後のベンゼンを取り込んだ錯体 2 は ESR 不活性であるのに対し、ベンゼンを取り除

き 2' となると、明確なシグナルが観測され、そこに液体窒素温度で O<sub>2</sub> を導入すると時間の経過とともにそのシグナルのピーク面積の減少が確認された。ここからホスト-ゲスト間の磁気的な相互作用または電荷移動が存在することが示唆された。

また IR スペクトル測定により酸素吸着過程を追ったところ、シアノ基の伸縮振動に相当する吸収ピークがゲスト脱着前後、及び、酸素吸着の前後で大きくシフトしていることを確認した。合成直後では TCNQ ダイマーに帰属される典型的なピーク (2205 cm<sup>-1</sup>, 2149 cm<sup>-1</sup>) を示すが、ゲストを脱着するとピークトップが低波数側へシフトし (2190 cm<sup>-1</sup>, 2138 cm<sup>-1</sup>)、電子状態もしくは配位状態が変化していることが示され、酸素を吸着するとまた TCNQ ダイマー状態のピーク位置に戻ることが確認された[4]。ここから錯体 2 における構造変化は TCNQ の状態が大きく関与し、ゲスト分子との相互作用点として機能していることが示唆された。より直接的な情報を得るため、酸素吸着状態の構造解析、磁化率測定及びラマンスペクトル測定に関して現在解析中であり、発表時に詳細を報告する。

## Reference

- [1] S. Kitagawa, R. Kitaura, S. Noro, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2334-2375.
- [2] 下村悟、松田亮太郎、堀毛悟史、北川進、分子科学討論会 2007、講演番号 2D17
- [3] S. Shimomura, S. Horike, R. Matsuda, S. Kitagawa, *J. Am. Chem. Soc.* **2007** *129*, 10990-10991.
- [4] H. Zhao, R. A. Heintz, X. Ouyang, and K. R. Dunbar, *Chem. Mater.* **1999** *11*, 736-746.

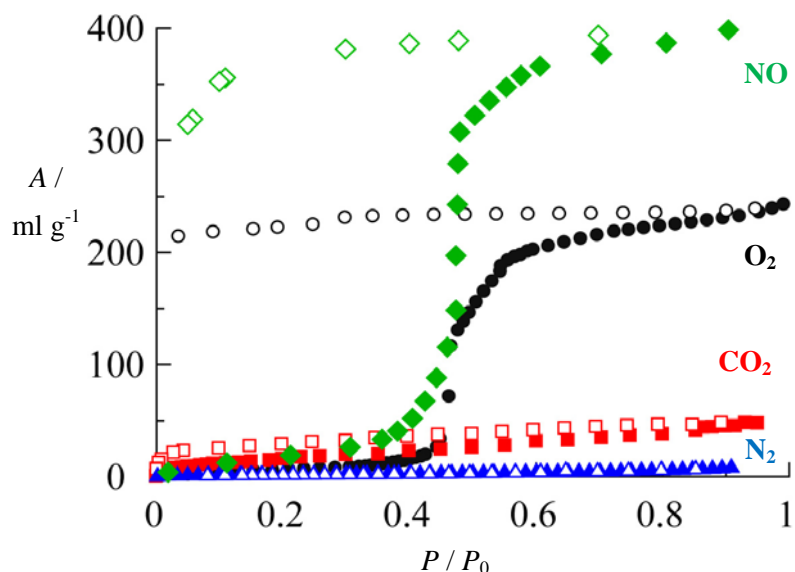


図 2 錯体 2' における各種気体分子の吸着等温線