

[CuZn(CN)₄]⁻トリジマイト型ホスト包接体におけるゲスト分子運動

(東大院総合*、東大物性研**) ○段裕貴*、錦織紳一*、山室修**

【序】

金属イオンと有機物の配位子から合成される配位高分子は、その組み合わせの多様性から、様々な形態、物性を有するものがこれまでに合成されている。当研究室では、特に架橋シアノ基により形成される配位高分子がホストとなる包接体の構造展開に力を注いできた。それらの配位高分子ホストの構造の多くは、ゼオライトや粘土などの鉱物の構造をベースに議論できる。これまで、Cu^I、Zn^{II}、架橋シアノ基からなる配位高分子ホスト包接体において、石英 SiO₂ の高温域での多形の一つであるクリストバライト型構造を有するものは報告されていたが、他の多形の一つであるトリジマイト型構造を有するものは知られていなかった。しかし、この度、トリジマイト型構造ホストを持つ包接体を合成することができた。この包接体のもう一つの特徴は、ホスト内部にゲストとしてプロトンを含んだ水分子を多量に包接していることである。このような制限された空間内の水分子集団の状態や挙動は研究対象として非常に興味深い。また、この包接水の一部を他のゲストに置換できることも判明した。本研究は、このトリジマイト型構造ホスト包接体の構造を解析すると共に、包接能、ゲストの動的挙動を明らかにすることを目的とする。

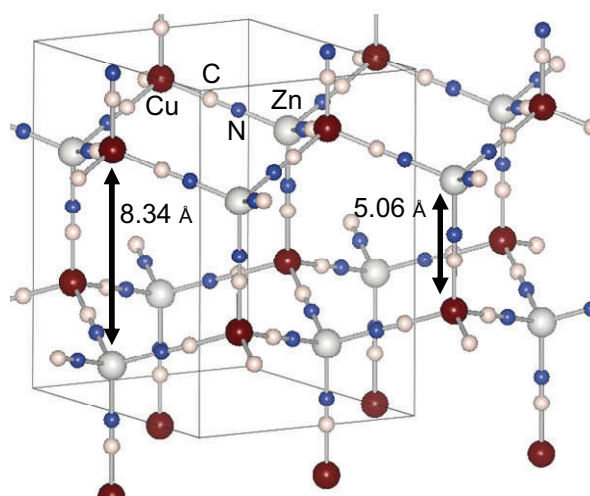
【実験】

トリジマイト型ホスト包接体の合成 目的物は、K₂[Zn(CN)₄] (2.18 g, 8.8 m mol)、CuCN (1.18 g, 13 m mol)、KCN (1.43 g, 22 m mol)を水 (50 ml)に加熱攪拌しながら溶解、室温まで放冷した後、この溶液を 5 °C に静置し 1 日後に白色粉末として、さらにその濾液を 5 °C に静置することで無色の六角柱状結晶として得た。粉末 X 線回折(PXRD)と元素分析より、粉末と単結晶が同一物であることを確認した。目的物の組成は[H(H₂O)_x][CuZn(CN)₄] (x = 13.3~8.25) であった。

測定 結晶構造は単結晶 X 線回折より、包接能は PXRD、赤外分光(IR)、熱重量分析(TG)により検討を行った。ホスト格子内部のゲストの挙動についての情報は固体 NMR、中性子準弾性散乱より得た。

【結果と考察】

室温下の単結晶 X 線回折による構造解析の結果を Fig.1 に示す。正四面体 4 配位の Cu^I に架橋シアノ基の C が、同じく正四面体 4 配位の Zn^{II} に架橋シアノ基の N が配位して形成される 3 次元連続骨格構造の配位高分子[CuZn(CN)₄]⁻がホストとなっている。その構造は、トリジマイト SiO₂ の Si を Cu^I と Zn^{II} に、O を架橋シアノ基に置き換えたものと相似である。ホストが負電荷を持つため、ホスト内部に包接されている水分子はプロトンを含んでいる。動的な乱れのため、水分子の

Fig.1 ホスト[CuZn(CN)₄]⁻の構造

明確な位置の特定はできていない。

内包される水分子の量は雰囲気の影響を強く受ける。生成直後の結晶の密度から割り出した組成式 $[H(H_2O)_x][CuZn(CN)_4]$ 中の x は 13.3 であるが、大気下では一部が放出され 11.4~8.25 程度となる。シリカゲルデシケーター下に保存した試料では 3.28 程度となる。この乾燥状態の試料を飽和水蒸気下に置くと、水分子を吸収して生成直後の状態まで回復する。この水分子の脱着に伴い、可逆的な PXRD パターンの変化が見られた。同時に、乾燥状態の試料をメタノールやアセトニトリルの蒸気下に曝すと、これらの有機物分子をゲストとして吸蔵し、水分子の場合と同様の可逆的なホスト構造変化を示すことを PXRD により確認した。この時包接されるゲストには、分子の大きさによる選択性があり、クロロホルム、ヘキサンなどは包接されなかった。

ホスト内部でのゲスト分子の動的挙動を調査するため、乾燥状態の試料に重水(D_2O)、重メタノール(CD_3OD)、重アセトニトリル(CD_3CN)の蒸気を曝し包接させた後に 2H -NMR 粉末パターンを測定した。重水を包接させた試料では、室温から 253 K の温度範囲で、重水分子の等方的な運動に対応する粉末パターンが観測された(Fig.2)。233 K~178K では水分子の 2 回軸周りの回転運動、168 K~123K では水分子の 2 回軸周りの 2 サイト間再配向運動をしていると考えられる。重メタノールを包接させた試料においては、重メタノール分子は、室温から 193 K までは等方的な回転運動を行うが、193 K 以下で回転運動は徐々に非活性化し 173 K で凍結した。同時に、重メタノールの OD 部分の運動、すなわち水分子の運動も静止した。重アセトニトリルを包接させた試料においては、室温では重アセトニトリル分子の等方的な回転運動が見られたが、温度の低下に従い徐々に非活性化し 203 K で静止した。なお、各々のゲスト分子の運動状態が変化する境界温度は、各々のゲストを含んだ試料の示差走査熱量測定 (DSC) が示した相転移温度と概ね対応していた。

2H -NMR 粉末パターンからはゲストの回転運動の情報は得られるものの、並進運動に関しては無力である。そこで、水を含んだ状態の試料について、中性子準弾性散乱の測定を行い水分子の並進運動について検討を行った。当日は、中性子準弾性散乱測定の結果も合わせて、ゲスト分子運動に関する考察を行う予定である。

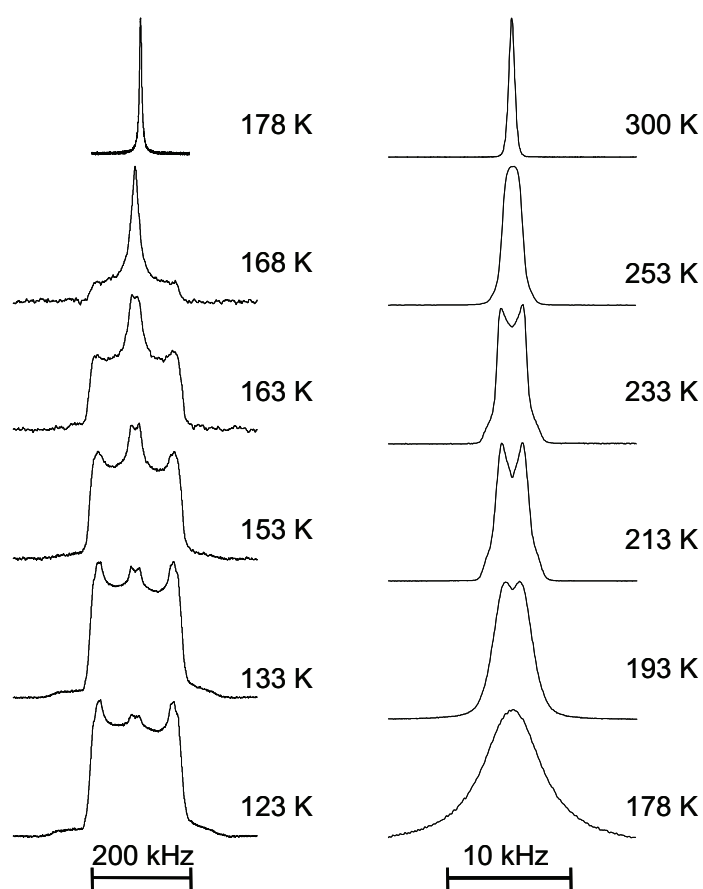


Fig.2 $[D(D_2O)_x][CuZn(CN)_4]$ の 2H -NMR 粉末パターン