

金属に依存した多孔性錯体の吸着特性

(京大院・工¹, ERATO・北川統合細孔プロジェクト², 物質-細胞統合システム拠点(iCeMS)³, 理化学研究所⁴) ○下村悟¹, 松田亮太郎^{2,3}, 北川進^{1,2,3,4}

【序】金属イオンと有機配位子によって構築される多孔性金属錯体は、高い規則性と均一な細孔構造を有した多孔性物質であり、配位結合で構成された骨格構造が示す構造柔軟性を有しており、ゼオライトや活性炭といった従来の多孔性物質とは異なる吸着、吸蔵特性を示すことが知られている。また、構成する金属や有機分子を広く選択可能なため、その細孔構造や細孔表面特性を設計することが可能であり、この特徴を利用して特定の分子に対して相互作用を形成し、選択性を示すように細孔表面を修飾することも可能である。我々はこれまで、酸化還元活性な分子である 7,7,8,8-tetracyano-p-quinodimethane (TCNQ) を用いて多孔性金属錯体を合成し、芳香族化合物に対して高い親和性を示すとともに、ゲスト分子の電子受容性に応答したクロミズムを示し、ベンゼン/シクロヘキサン混合系においてベンゼンに対する高い分離特性を有することを報告してきた[1]。本研究で用いた錯体 $\{[M(\text{TCNQ}\cdot\text{TCNQ})\text{bpy}]\cdot x\text{benzene}\}_n$ ($M = \text{Zn}, \text{Mn}$) は高い構造柔軟性を示すとともに、それらに起因した特異な吸着特性を示すことを確認している。Zn 錯体は以前に、構造柔軟性と TCNQ 二量体の相互作用点としての働きを利用し、 O_2 、NO 分子に対する特異な選択的吸着現象を示すことについて報告した[2]。今回は新たに合成した、Zn 錯体と同形の構造を有する Mn 錯体が示す吸着特性を比較し、その要因や分離特性への影響を報告する。

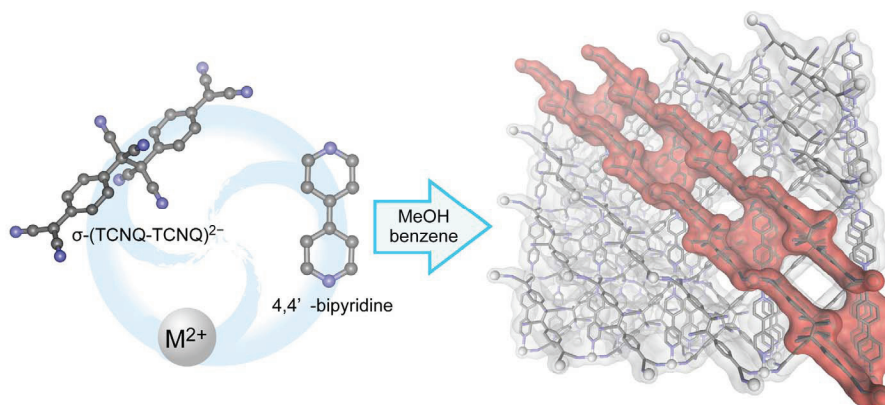


図 1. 錯体 $\{[M(\text{TCNQ}\cdot\text{TCNQ})\text{bpy}]\cdot x\text{benzene}\}_n$ ($M = \text{Zn}, \text{Mn}$) の合成スキームとその集積構造。

【実験】金属の硝酸塩と LiTCNQ、4,4'-bipyridine (bpy) を MeOH/benzene 溶媒中で混合することで錯体 $\{[M(\text{TCNQ}\cdot\text{TCNQ})\text{bpy}]\cdot x\text{benzene}\}_n$ ($M = \text{Zn}, \text{Mn}$) を結晶化し、単結晶、粉末 X 線回折測定を行った。また、これらの錯体を加熱真空処理し取り込まれているゲスト分子を取り除いた後、吸着特性、分離特性について検討した。

【結果と考察】Zn 錯体は O_2 、NO にのみ gate-open 型と呼ばれる構造変化を伴った吸着挙動を示し、他の気体分子に対してはほとんど吸着しないという特異な選択性を示すことを確認していた。この現象についてより詳細な検討をおこなうため、 O_2 を吸着させた状態での Zn 錯体のラマンスペクトルを測定し、 O_2 がどのような状態で Zn 錯体中に取り込まれているのか確認した。結果、 O_2 の振動伸縮にあたる吸収が通常より 100cm^{-1} 近く低波数側へシフトしており、文献値と比較した結果、Zn 錯体中の O_2 は部分的な負電荷を有し、骨格中の TCNQ ダイマーと電荷移動相互作用を形成していることが見出された。これは IR スペクトル測定で確認された TCNQ ダイマー上の負電荷の減少とよい一致を示した。

一方で、Zn の代わりに Mn を用いた Mn 錯体は Zn 錯体と同形の蛇腹型細孔構造を形成し、ほぼ等しい細孔容積を有している。構成分子である TCNQ ダイマーも同様に細孔壁面を形成しており、 O_2 分子との相互作用は Zn 錯体と同等であると考えられる。しかし、Mn 錯体の O_2 を含めたいくつかの気体分子に対する吸着挙動を測定すると、Zn 錯体のように O_2 のみ

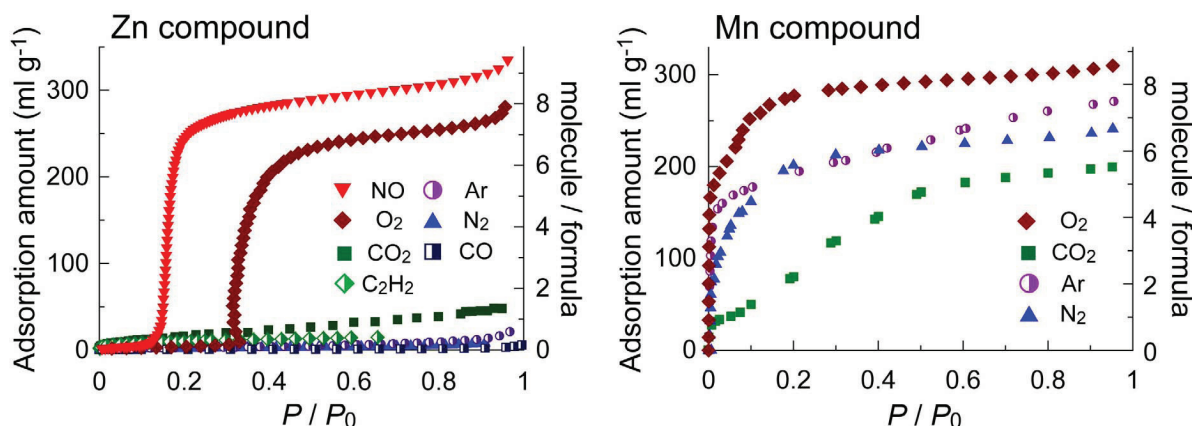


図 2. 錯体[M(TCNQ-TCNQ)bpy]_n (M = Zn, Mn)の各気体分子に対する吸着等温線. (N₂, O₂, CO, Ar…77 K, NO…121 K, CO₂, C₂H₂…195 K)

gate-open 型の吸着プロファイルを示すのではなく、N₂, Ar, CO₂に対しても高い吸着量を示し、すべてにおいて低圧部で吸着を開始し、構造変化に対応すると思われる多段階的な吸着プロファイルを示した。この吸着プロファイルのうち、77K で測定したものの低圧部に着目すると、O₂が Ar や N₂と比較してより急峻な立ち上がりを見せ、Zn 錯体と同様に、ホストとの相互作用が強いことが示唆された。また極低圧部分の詳細な吸着測定を行った

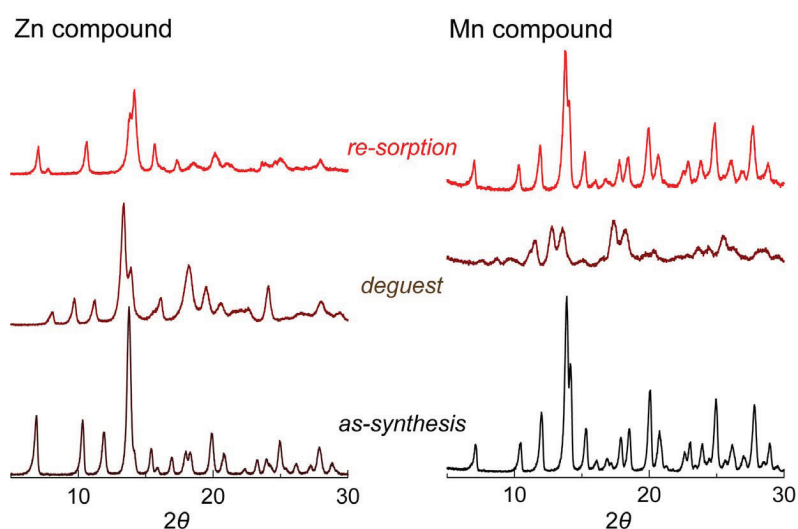


図 3. 錯体[M(TCNQ-TCNQ)bpy]_n (M = Zn, Mn)のゲスト吸脱着に伴う構造変化

結果、絶対圧 10⁻² kPa 以下という領域で構造変化に伴う gate-open 型の吸着挙動が確認された。これらの吸着挙動の違いは金属に依存した配位結合の性質の違い、すなわち、構造柔軟性の違いに起因していることが示唆される。そこで粉末 X 回折測定からそれぞれの錯体のゲスト吸脱着過程における構造の変化について追跡した。Zn 錯体はゲスト脱着において異なった結晶相へと変化し、ゲストを再吸着すると初期構造に類似する新たな結晶相へ変化した。これに対し Mn 錯体はゲスト脱着に伴い結晶性が著しく低下し非晶質相となり、ゲスト再吸着によって初期構造に完全に復帰することが確認された。Zn 錯体は異なった結晶相を取りうる構造柔軟性を有し協働的な相変化が誘起され、安定な脱着構造を形成しうるのに対し、Mn 錯体は Zn 錯体ほど高い構造柔軟性を持たず、構造変化に対し結晶性を維持できず、脱着構造が相としての安定性を得られなかったことが示唆される。これらの結果から、同形構造をもつ錯体が用いた金属に由来する構造柔軟性に起因してまったく異なる吸着特性を示すことが示唆された。これらの錯体について、構造柔軟性が分離能に与える影響についても検討を行った。詳細は講演にて示す。

Reference

- [1] S. Shimomura, S. Horike, R. Matsuda, S. Kitagawa, *J. Am. Chem. Soc.* **2007** *129*, 10990-10991.
- [2] 下村悟、松田亮太郎、堀毛悟史、北川進、分子科学討論会 2008、講演番号 4P092