

## 配位高分子型金属錯体における「分子」の吸脱着制御の試み

(北大院・総合化学<sup>1</sup>, 北大院・理<sup>2</sup>) ○村松 直樹<sup>1</sup>, 景山 義之<sup>2</sup>, 丸田 悟朗<sup>2</sup>, 武田 定<sup>2</sup>

【序】当研究室では、分子を吸蔵する分子吸蔵錯体について研究を行ってきた。今までに報告されている分子吸蔵錯体は、温度・圧力によって分子の吸脱着を制御している。また、分子の吸蔵状態に関する研究は少なく、明らかになっていない部分が多く残されている。当研究室では、新たな分子吸蔵制御を検討していく上で、吸蔵状態を調べることが重要であると考えている。実際に新しい分子吸蔵制御の可能性として、光異性化による構造変化に注目して研究を行っている。

可逆な光異性化を示す *cis*-dbe (*cis*-1,2,-dicyano-1,2-bis(2,4,5-trimethyl-3-thienyl)ethane) を配位子としてもつ  $[\text{Mo}_2(\text{CF}_3\text{CO}_2)_4(\textit{cis}\text{-dbe})](\text{benzene})^{(1)}$  は一次元鎖状の配位高分子を形成しており、結晶状態で可逆的に光異性化が進行する。また、配位空間内にベンゼン分子を包接している。本研究では、この錯体に対して、構築した装置を用いて  $\text{H}_2$ 、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{C}_2\text{H}_4$  の吸蔵実験を行った。さらに、包接溶媒であるベンゼンは、353 K に加熱することで簡単に脱離させることができ、結晶構造が変化するという事実を XRD によって確認した。また、得られた  $\text{Mo}_2(\text{CF}_3\text{CO}_2)_4(\textit{cis}\text{-dbe})$  を室温で飽和蒸気圧化のベンゼンにさらすことで、ベンゼンが可逆的に吸蔵されることが明らかとなった。ベンゼン分子の吸蔵状態を調べるために固体重水素核 NMR 測定を行った。さらに、ベンゼン以外にもピリジン、フルオロベンゼン、シクロヘキサン、トルエンの吸蔵を試みた。

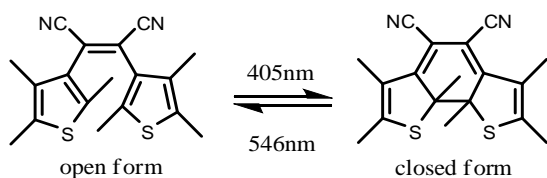


図1 *cis*-dbe の可逆な光異性化

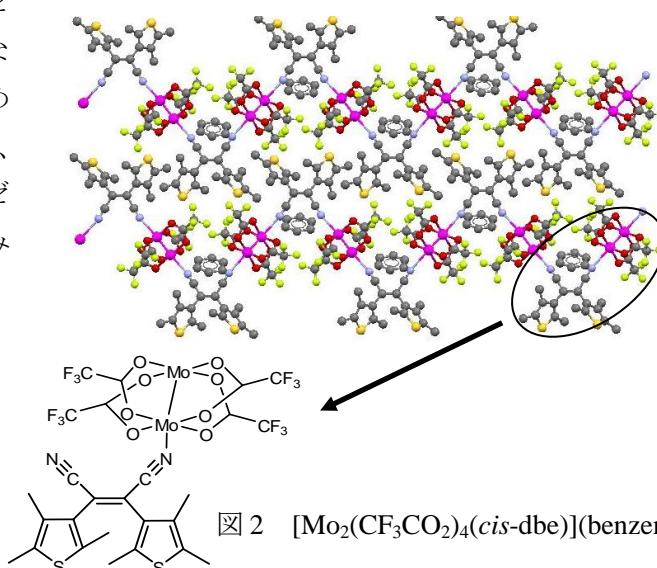


図2  $[\text{Mo}_2(\text{CF}_3\text{CO}_2)_4(\textit{cis}\text{-dbe})](\text{benzene})$

上記錯体とは別に、 $\text{H}_2\text{bpdc}$  を配位子とする Co、Ni 錯体に関する研究も進めている。これらの錯体には、水が配位しており、加熱によってこの水は脱離させることができる。この時にできる金属イオンの空の配位サイトに気体分子、特に  $\text{H}_2$  を吸蔵させることができるのではないかと考えている。

【実験】固体重水素核 NMR 測定については、粉末の  $\text{Mo}_2(\text{CF}_3\text{CO}_2)_4(\textit{cis}\text{-dbe})$  にベンゼン- $\text{d}_6$  を吸蔵させて測定を行った。測定は、150~291 K まで温度変化させた。また、405 nm の光を照射し、光異性化させた  $\text{Mo}_2(\text{CF}_3\text{CO}_2)_4(\textit{cis}\text{-dbe})$  に対しても同様の測定を行った。分子の吸蔵を確認するために、XRD および TG-DTA 測定を行った。

【結果】 $\text{H}_2$ 、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{C}_2\text{H}_4$  は吸蔵されなかった。 $\text{H}_2$  に関しては 9 気圧まで、圧力を上げて実験を行った。吸蔵されなかった原因としては、上記のように比較的小さな分子では、ホスト・ゲスト間

の相互作用が小さく、ファンデルワールス力によって吸蔵できないことが挙げられる。

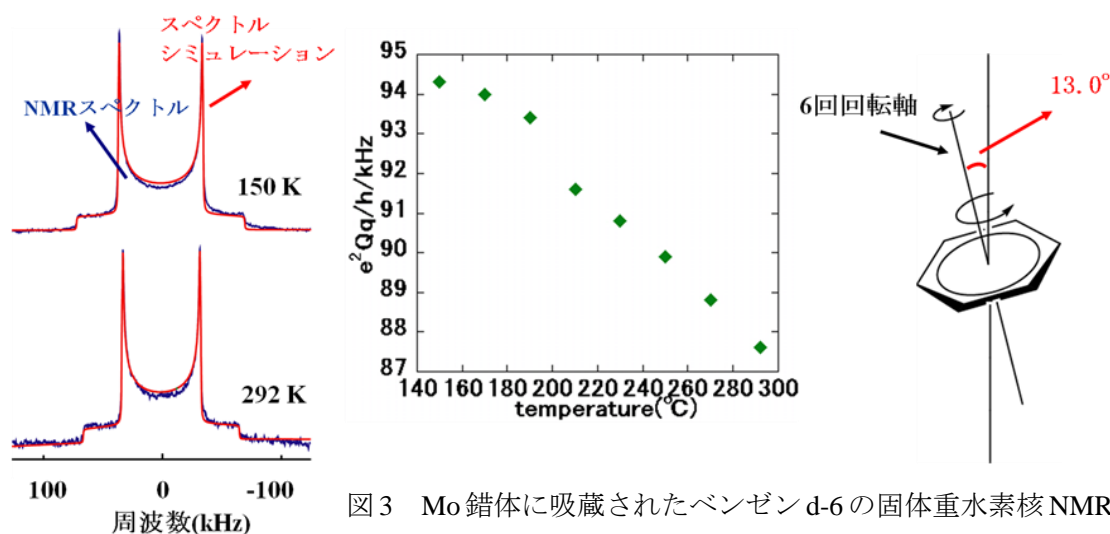


図3 Mo 錯体に吸蔵されたベンゼン d-6 の固体重水素核 NMR 測定

NMR の測定結果から、吸蔵されているベンゼンは、150 K で 6 回回転軸周りに非常に速く回転していることがわかった。さらに、温度を室温から 150 K まで下げていくと、292 K で 13.0° あった 6 回回転軸の傾きは、徐々に小さくなっていくことがわかった。光異性化の前後での NMR スペクトルを比較すると、ほぼ一致した。この結果は、光異性化によってベンゼンの吸蔵状態はあまり変化していないことを示している。

ベンゼン以外の分子では、フルオロベンゼン及びトルエンの吸蔵が確認された。この結果から、Mo 錯体への分子の吸蔵に関しては、ベンゼン環が有利に働くということが予想される。また、これら 2 つの分子はベンゼンと異なり、常温・常圧ですぐに脱離する。これは、ベンゼン環に置換基がつくことにより、ベンゼンに比べて対称性が悪くなり、吸蔵されている状態が不安定になるためであると考えられる。

[Mo<sub>2</sub>(CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>)<sub>4</sub>(cis-dbe)](benzene)は、ベンゼンを吸蔵した状態で光異性化することがすでに報告されている。フルオロベンゼン及びトルエンに関しては、それぞれの液体に Mo<sub>2</sub>(CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>)<sub>4</sub>(cis-dbe)を浸した状態で、405 nm の光を照射し、分子を吸蔵した状態で光異性化が進行するかどうか実験を行った。光照射によって色の変化が確認された。さらに詳しい解析を行うために、光照射後に、紫外可視吸収スペクトルの測定を行った。詳細については、当日報告する。

また、Co、Ni 錯体に関する研究結果についても報告する予定である。

(1) J.Han, *Inorganica.Chemica.Acta*.**2006**,359,99.

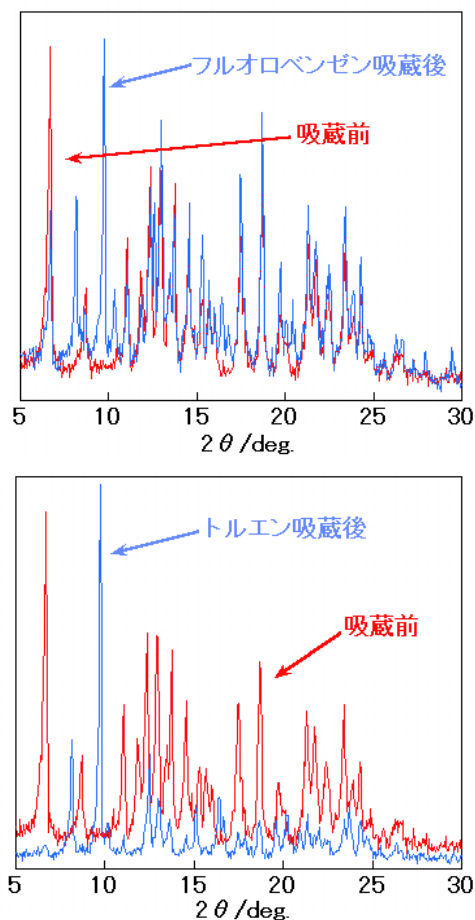


図4 Mo 錯体へのフルオロベンゼン及びトルエンの吸蔵による XRD の変化