

## 多孔性錯体を用いた結晶接合による細孔機能の統合

(京大院・工<sup>1</sup>, ERATO 北川統合細孔プロジェクト<sup>2</sup>, 高輝度光科学研究センター<sup>3</sup>)

○平井 健二<sup>1</sup>, 古川 修平<sup>2</sup>, 坂田 修身<sup>3</sup>, 北川 進<sup>1,2</sup>

### 【緒言】

各種物質分離を効率的に行うことを可能とする多孔性材料は、環境問題、エネルギー問題の解決において非常に重要な物質群の一つである。特に金属イオンと有機配位子から構成される多孔性金属錯体は、高い規則性と空隙率を有する新しい多孔性材料として近年高い注目を集めている。金属イオンと架橋配位子によって構築される多孔性金属錯体は一つの骨格構造を基にして、配位子、金属イオンを系統的に置き換えることが可能であり、細孔の形状、細孔表面を設計することが可能である。そのため同形の骨格構造を有しているながら、吸着、分離、触媒活性をはじめとする細孔機能が大きく異なる例が数多く報告されている。本研究では同形の多孔性金属錯体を用いてエピタキシャル成長によってコア/シェル型結晶の合成を行い、細孔機能の統合を行った。コア結晶には高い貯蔵量を有する細孔を用い、その外側を細孔サイズの小さなシェル結晶で覆うことによってサイズ選択性を有する貯蔵型細孔の構築を行い、アルカン異性体の選択性と貯蔵量の検討を行った。

### 【結果と考察】

本研究では金属イオンと二種類の配位子から構成される  $[\text{Zn}_2(\text{dicarboxylate})_2(\text{N-ligand})]_n$  を用いた (図 1)。複合化はコア結晶となる単結晶を合成した後、同型の骨格構造を有するシェル結晶をエピタキシャル成長させることによって行った。

まず  $[\text{Zn}_2(\text{bdc})_2(\text{dabco})]_n$  (1) (bdc = 1,4-benzenedicarboxylate, dabco = 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane) の単結晶を水熱合成法により合成した。得られた単結晶をシェル結晶  $[\text{Zn}_2(\text{adc})_2(\text{dabco})]_n$  (2) (adc = 9,10-anthracenedicarboxylate) の構成要素の入った溶液の中に浸漬し、再び水熱合成を行った。合成後、共焦点レーザー顕微鏡によってコア結晶 1 の全面をシェル結晶 2 が覆ったコア/シェル型結晶が観察された (図 2)。さらに顕微赤外分光、顕微レーザーラマン分光、NMR、X線回折測定により、シェル結晶 2 がコア結晶 1 の表面にエピタキシャル成長していることが明らかとなった。

この複合結晶 (1/2) を炭素数 16 の直鎖アルカン hexadecane と分岐鎖異性体 2,2,4,4,6,8,8-heptametylnonane の吸着実験を行うことによってサイズ選択性と貯蔵量の検討を行った。それぞれのアルカン溶媒に浸漬後、結晶内部のラマンスペ

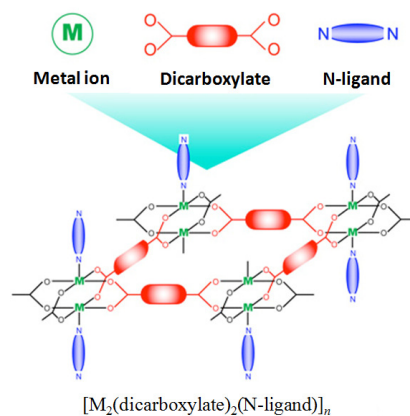


図 1. 骨格構造

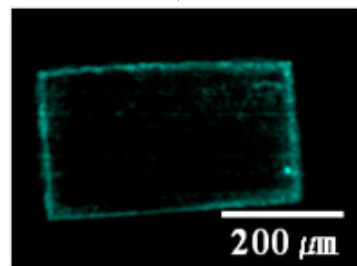


図 2. 共焦点レーザー顕微鏡像

クトルを測定することによって **1/2** は hexadecane のみを吸着可能であることが明らかになった。また hexadecane と 2,2,4,4,6,8,8-heptametylnonane 混合溶媒からも選択的に hexadecane のみを選択的に抽出可能であることが明らかになった (図 3)。さらに熱重量測定による重量減少を基にアルカン吸蔵量の検討を行った結果、**1/2** は **1** 由来の高い貯蔵量を保持していることが確認された (図 4)。**1** と **2** は同型の骨格構造を有しているがシンプルな配位子 bdc を用いた **1** は吸蔵量が高く、かさ高い配位子 adc を用いた **2** は細孔サイズが小さいため大きな分子を吸着することは出来ない。そのためシェル結晶 **2** がフィルターとして機能し、コア結晶 **1** で高い貯蔵量を得ることによってアルカン分子の選択貯蔵を可能としたと考えられる。

一般に多孔性材料を用いて高い貯蔵量を得るためには高い空隙率が必要であり、大きな細孔が必要である。一方でサイズ選択性を発現するためには細孔サイズが小さい必要があり、この二つの相反する機能を単一のフレームワークに導入するのは原理的に困難である。本研究では細孔サイズの異なる多孔性配位高分子を階層化することによって単一のフレームワークでは共存させることが困難な“貯蔵”と“サイズ選択性”を一つの複合結晶内に集積し、サイズ選択性を有する貯蔵材料を開発することに成功した (図 5) [3]。

#### 【参考文献】

- [1] S. Furukawa, K. Hirai, O. Sakata, S. Kitagawa *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2009**, *48*, 1766-1770  
 [2] S. Furukawa, K. Hirai, O. Sakata, S. Kitagawa *et al.*, *Chem. Commun.*, **2009**, 5097-5099  
 [3] K. Hirai, S. Furukawa, O. Sakata, S. Kitagawa *et al.*, *to be submitted*

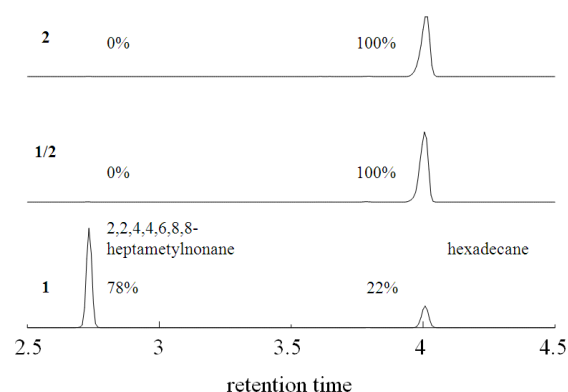


図 3. アルカン分子の選択性

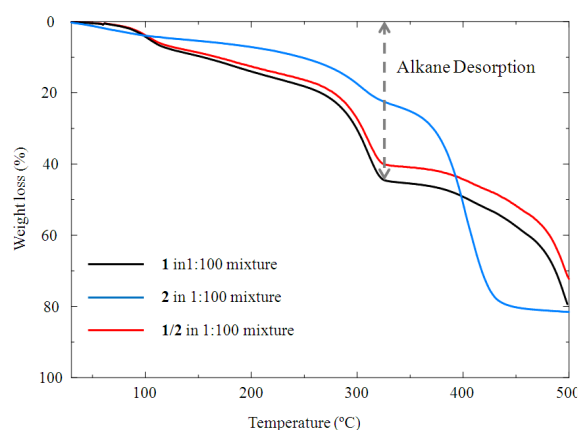


図 4. 熱重量測定による貯蔵量の比較

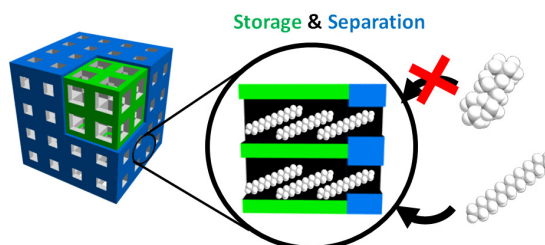


図 5. アルカン分子の選択貯蔵