

ホスホン酸を有する配位高分子の合成とプロトン伝導性

(京大院理*、JST-CREST**) ○山田 鉄兵*、北川 宏**

【序】我々は配位高分子を用いたプロトン伝導体の開発を目指して研究を行ってきた。これまでに一次元シュウ酸金属二水和物の高プロトン伝導性を見出し、¹また二次元ハニカム型シュウ酸金属錯体の内部に種々のプロトンドナーを導入し、高プロトン伝導体を創成することに成功してきた。²

配位高分子は高い規則性を有する細孔を有し、金属イオンと配位子を選択することでその内部の環境を自在に制御できる。プロトン伝導性配位高分子の創成にあたり、配位子にプロトンドナーとなる酸性基を自在に導入し、水などの吸着ゲスト分子を利用すれば、プロトン伝導性の制御が可能になると期待される。しかし、酸性基も金属への配位能を有するため、酸性基の導入は困難である。そこで我々は配位子を保護し、錯形成を行った後に脱保護することで官能基を導入する、保護-脱保護法を開発し、この方法により、フェノール性水酸基を配位高分子の細孔表面に導入することに成功した。³しかしながら得られた配位高分子は DMF 非存在下では水分子の吸脱着が行えず、水分子を介したプロトン伝導性の評価には至っていない。

今回、我々はさらに酸性度の高い官能基としてホスホン酸基及びカルボン酸基に注目し、それら酸性基の導入を保護-脱保護法を用いて試みた。また得られた配位高分子への水分子吸着挙動を調べると共にプロトン伝導性の評価を行い、精密に制御された細孔内における水分子を介したプロトン伝導性の発現と、それによるプロトン伝導性について評価を試みた。

【実験】配位子として、3,5-ジカルボキシフェニルホスホン酸ジイソプロピル (H₂dppip, 図 1) を用いた。臭化ニッケル存在下、5-ブロモメタキシレンと亜リン酸トリイソプロピルとを反応させて 3,5-ジメチルフェニルホスホン酸ジイソプロピルを得た。さらにこれを過マンガン酸カリウムで酸化することで配位子を得た。

得られた配位子および 4,4'-ビピリジン (bpy) を、種々の溶媒及び温度条件下で金属塩と反応させ、種々の配位高分子を合成した。得られた配位高分子は単結晶 X 線構造解析により構造を決定した。

120°C、水溶媒下での水熱合成により得られたサンプルを [Zn(Hppip)(bpy)_{1/2}]、120°C、水及び DMF の混合溶媒下で得られたサンプルを (dma)[Zn(ppip)]、また 180°C、水溶媒、での反応により得られたサンプルを [Zn(H₂pip)(bpy)_{1/2}] と呼ぶ。[Zn₂(ipip)₂(bpy)] については 50°C で 24 時間乾燥したサンプルを用いて水分子吸着等温線測定を行った。

【結果と考察】合成時の温度や溶媒により、多様な骨格を有する配位高分子が得られた。得られた 3 つの化合物の結晶構造を図 2 に示す。配位高分子 [Zn(Hppip)(bpy)_{1/2}] は、ホスホン酸基の一つのイソプロピル基が脱離し、2 つの亜鉛を架橋しており、2 つのカルボン酸基の一方は亜鉛に配位していた。一方、残りの一つのカルボン酸基は金属イオンに配位せず、

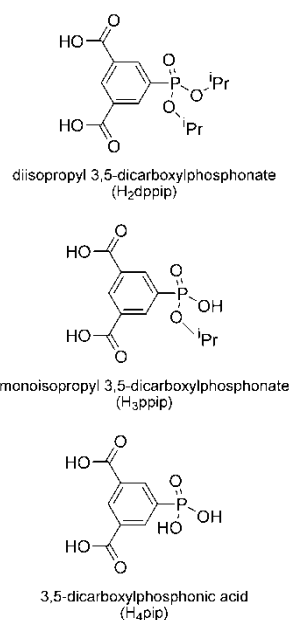


図 1 配位子の構造。

カルボン酸がそのまま残っていた。 $(\text{dma})[\text{Zn}(\text{ppip})]$ においてもホスホン酸基の一つのイソプロピル基が脱離し、亜鉛を架橋しており、2つのカルボン酸基も亜鉛に配位していた。また配位高分子の骨格は全体としてアニオンになっており、カウンターイオンとしてジメチルアンモニウム(dma)を細孔内に含んでいた。高温での水溶液中で得られた $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{pip})(\text{bpy})_{1/2}]$ はすべてのイソプロピル基が脱離しており、ホスホン酸部位が3つの亜鉛を架橋した構造を取っていた。2つのカルボン酸基は共に金属には配位せず、プロトンを有していた。これらの結果から、反応条件により、ホスホン酸部位の脱保護の割合を制御できることがわかった。また、溶媒や反応条件を制御することで、カルボン酸基を細孔内に導入することに成功した。

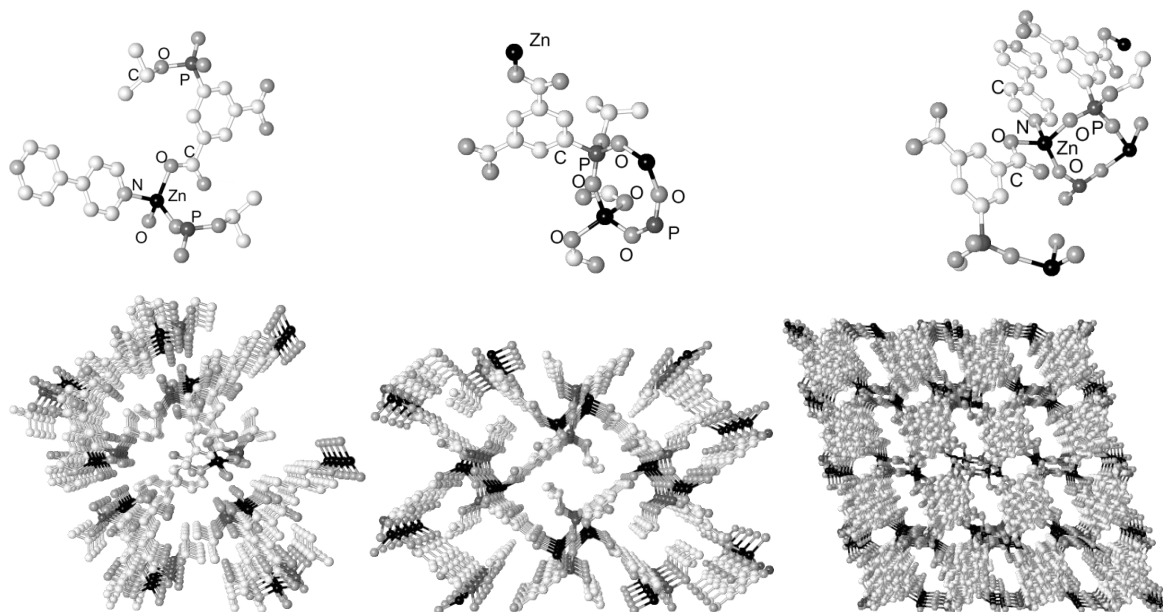


図2 $[\text{Zn}(\text{Hppip})(\text{bpy})_{1/2}]$ (左)、 $(\text{dma})[\text{Zn}(\text{ppip})]$ (中央)および $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{pip})(\text{bpy})_{1/2}]$ (右)の結晶構造。簡明のため水及びカウンターイオンは除いてある。

$[\text{Zn}(\text{H}_2\text{pip})(\text{bpy})_{1/2}]$ の水分子吸着組成等温線を図2に示す。図2より、 $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{pip})(\text{bpy})_{1/2}]$ は低圧下で1分子の水分子を吸着することがわかった。またこの吸着特性は可逆であることもわかった。図1の結晶構造中には1分子の水分子が取り込まれており、配位子のカルボン酸基と水素結合を形成している。このことから、水分子の吸脱着により水素結合が可逆に組み替わっていることがわかった。これら化合物のプロトン伝導性は、水素結合の組み替えに依存すると考えられることから、プロトン伝導性についても報告する。

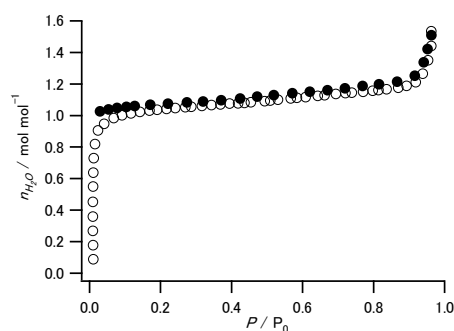


図3 $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{pip})(\text{bpy})_{1/2}]$ の水分子吸着組成等温線。

- (1) Yamada, T.; Sadakiyo, M.; Kitagawa, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 3144.
- (2) Sadakiyo, M.; Yamada, T.; Kitagawa, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 9906.
- (3) Yamada, T.; Kitagawa, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 6312.