

水素結合部位を有するシュウ酸架橋配位高分子における 選択的ガス吸蔵特性

(京大院理¹, JST-CREST²) ○貞清 正彰¹, 山田 鉄兵¹, 大川 尚士², 北川 宏^{1,2}

【序論】配位高分子は構造の設計性と多様性を持ち、多様な物性発現へのアプローチが可能であることから近年大きな研究領域を形成している。特に、配位高分子に特有な高い空隙率を持つ規則的な細孔や、動的な構造変化を伴う特異なガス吸着特性は、ガス貯蔵材料・分離材料として興味を持たれ、盛んに研究が行われている。

我々は配位高分子を用いたプロトン伝導体を創製する過程で、層状構造を持つ $[M_2(ox)_3]^m$ フレームワークを用いて細孔内に水素結合ネットワークを導入したシュウ酸架橋二次元配位高分子 $(H_2dab)[Zn_2(ox)_3] \cdot nH_2O$ ($ox^{2-} = oxalate$, $H_2dab^{2+} = 1,4\text{-diammonium butane}$, $n = 0, 2, 6$)の合成に成功し、この配位高分子が水蒸気圧に応じて結晶-結晶転移を起こし、ヒステリシスを伴った2段階の水吸着挙動を示すことを報告した。この配位高分子は電子対供与型($C_2O_4^{2-}$)および受容型($\cdot NH_3^+$)の水素結合部位を同時に持っており、単結晶 X 線構造解析の結果から、 $n = 2, 6$ のいずれにおいても、水分子は水素結合部位であるアンモニウム基とシュウ酸イオンの両方と水素結合することにより細孔内に束縛されていることが明らかとなっている。そのため、吸着時の結晶-結晶転移は吸着質とフレームワークとの水素結合相互作用により引き起こされるものと予想された(図1)。

そこで本研究では、他の吸着質に対する吸着特性・吸着選択性を明らかにするために、水素結合可能なヒドロキシ基を有するアルコールと非プロトン性有機溶媒に対する吸着特性、および吸着時の構造の評価を行った。

【実験】測定試料には水熱合成法により合成した $(H_2dab)[Zn_2(ox)_3] \cdot nH_2O$ を用い、 $80^\circ C$ で加熱脱気した後に吸着測定に用いた。水以外で官能基と分子サイズの異なる各種吸着質(MeOH, EtOH, MeCN, MeCHO, Me₂CO, Me₂CH(OH), PrOH, BuOH, N₂ (77 K), H₂ (77 K))を用いて298 Kにおいて吸着組成等温線測定を行った。また、ガス雰囲気下における粉末 X 線回折測定を行った。

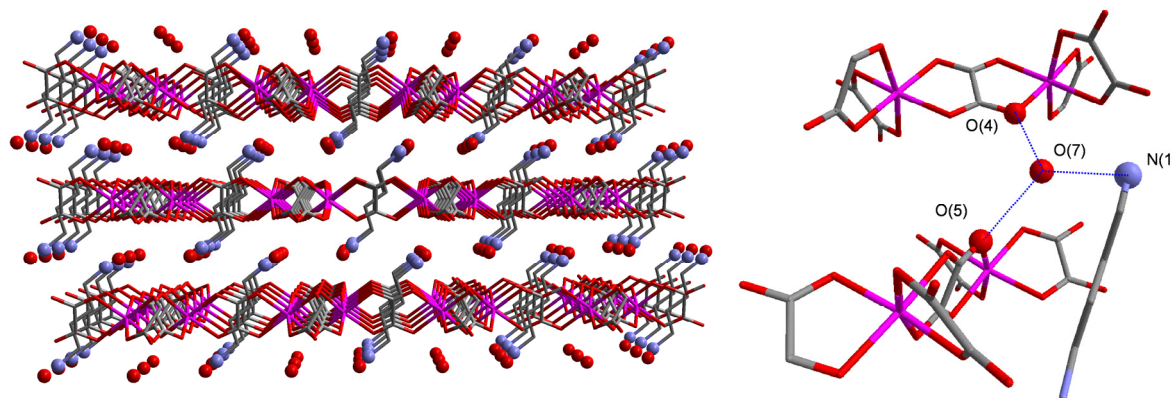


図1 $(H_2dab)[Zn_2(ox)_3] \cdot 2H_2O$ の結晶構造
(左) 層間方向投影図 (右) 細孔中の水分子の水素結合

【結果と考察】 吸着組成等温線測定の結果を図 2 に示す。水分子と同様にヒドロキシ基を有する MeOH では、 $P/P_0 = 0.3$ 付近で約 4 分子の吸着が観測された。また、EtOH においても $P/P_0 = 0.4$ 付近で約 3 分子の吸着が観測され、両者とも、水分子と同様に脱着時に大きなヒステリシスが観測された。一方、ヒドロキシ基がない極性分子 MeCN、MeCHO、Me₂CO では吸着が観測されなかった。また、ヒ

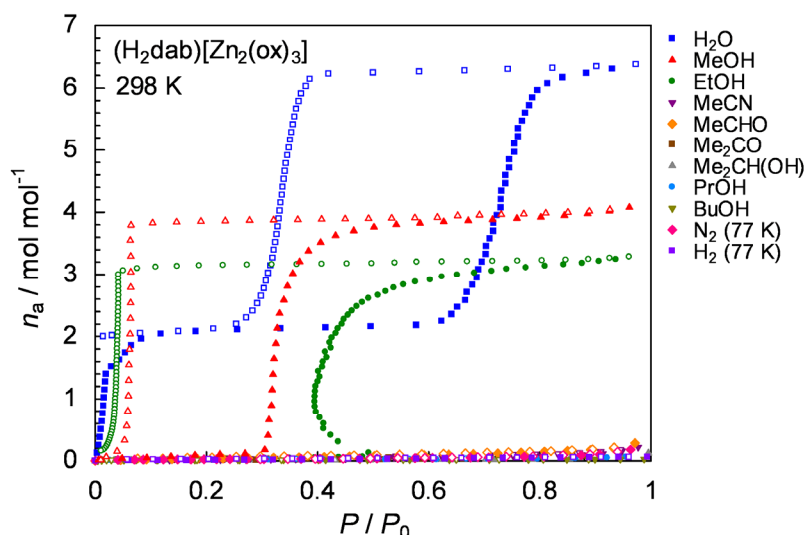


図 2 (H₂dab)[Zn₂(ox)₃]の吸着組成等温線

ドロキシ基を有しているが、EtOH よりも分子サイズの大きい PrOH、BuOH、Me₂CH(OH) についても吸着が観測されなかった。さらに、分子サイズの小さい無極性分子 N₂ と H₂ についても吸着が観測されなかった。これらのことから、分子サイズや極性という要因だけでなく、ヒドロキシ基の有無により吸着の選択性が発現していることが示唆された。また、MeOH および EtOH は再測定の結果、可逆的な吸着であることがわかった。

ゲスト分子を取り込んだ(H₂dab)[Zn₂(ox)₃]·4MeOH および(H₂dab)[Zn₂(ox)₃]·3EtOH の構造に関する知見を得るため、乾燥した後に MeOH、EtOH 蒸気 ($P/P_0 = 0.9\sim$) をそれぞれ導入して粉末 X 線回折測定を行った結果を図 3 に示す。MeOH 体、EtOH 体ともに、無水物とは異なるピークパターンを示し、吸着に伴う構造変化が起きていることが明らかとなった。MeOH および EtOH 吸着測定後、大気中にさらした試料の粉末 X 線回折測定を行った結果、どちらも合成後の状態である (H₂dab)[Zn₂(ox)₃]·2H₂O のピークパターンを示したことから、これらの吸着過程は可逆的な結晶-結晶転移であることが明らかとなった。当日は詳細な構造と吸着との関連について議論する。

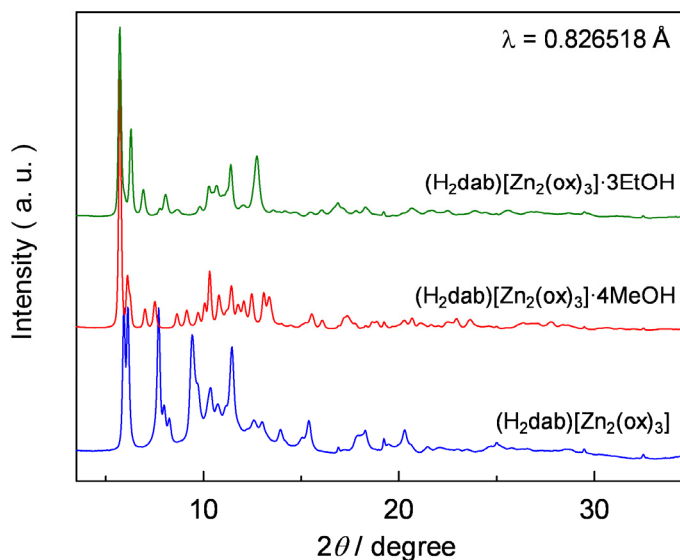


図 3 ガス雰囲気下における粉末 X 線回折パターン