

柔軟性錯体の固溶体における構造とガス吸着能との相関

(京大院工¹、JST/ERATO²、京大 iCeMS³)○福島知宏¹、堀毛悟史¹、松田亮太郎²、北川進^{1,2,3}

【緒言】金属イオン及び有機配位子の自己集合によって構築される多孔性錯体は多彩な細孔構造や吸着機能が報告され、近年盛んに研究が行われている物質群である。一部の錯体ではガス吸着過程においてあるしきい圧力に達することで、その構造を柔軟に変化させ、急激に吸着を開始する現象（オープンゲート現象）が知られており（図1）、これを利用したガス分離・センサーなどへの応用が期待されている。吸着開始圧は構造変化の様式に強く関係しているために、その構造制御は非常に重要な課題となっている。

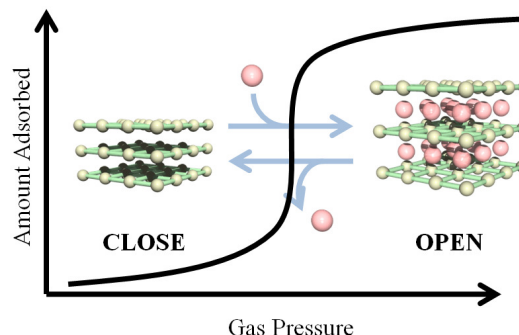


図1. オープンゲート現象

本発表では2次元シート状構造が積層することによって構築されるインターデジテート型錯体において、異なる配位子を任意の割合で制御可能な固溶体型錯体を合成し、吸着開始圧および構造柔軟性の系統的な制御を行い、錯体の構造とガス吸着能との相関に関して詳細な検討を行ったので報告する。

【実験】硝酸亜鉛六水和物、5-ニトロイソフタル酸 ($\text{H}_2\text{NO}_2\text{-ip}$)、5-メトキシイソフタル酸 ($\text{H}_2\text{MeO-ip}$)、4,4'-ビピリジル (bpy) を DMF と MeOH の混合溶媒中、70 °C で加熱することにより錯体 $[\text{Zn}(\text{NO}_2\text{-ip})_{1-x}(\text{MeO-ip})_x(\text{bpy})]_n \cdot \text{DMF} \cdot \text{MeOH}$ (**1xG**) を合成した。単結晶、粉末 X 線解析により合成直後およびデガス状態での構造決定を行い、ガス吸着測定を行った。

【結果・考察】錯体 **1xG** の親結晶 ($x = 0, 1$) は空間群、結晶系、配位環境、集積構造など結晶学的に同型の構造を有する錯体であり、固溶体型錯体 **1xG** ($x = 0.52$) についても単結晶 X 線構造解析により同型の構造をとっていることを確認した。また MeO-ip (x) の割合を様々に変化させて、細孔内にゲスト分子を有する錯体 **1xG** を合成した。それぞれの化合物の粉末 X 線回折測定から連続的なピークシフトが観測され、LeBail 解析により錯体の格子定数が連続的に変化していることが明らかとなり、固溶体型錯体の形成を確認した（図2）。柔軟性錯体である **1x** の構造変化について X 線結晶構造解析を用い検討したところ、 $x = 0$ の錯体では細孔内部に取り込まれている溶媒分子を取り除くことにより非多孔体へと構造変化をするのに対し、 $x = 1$ の錯体で

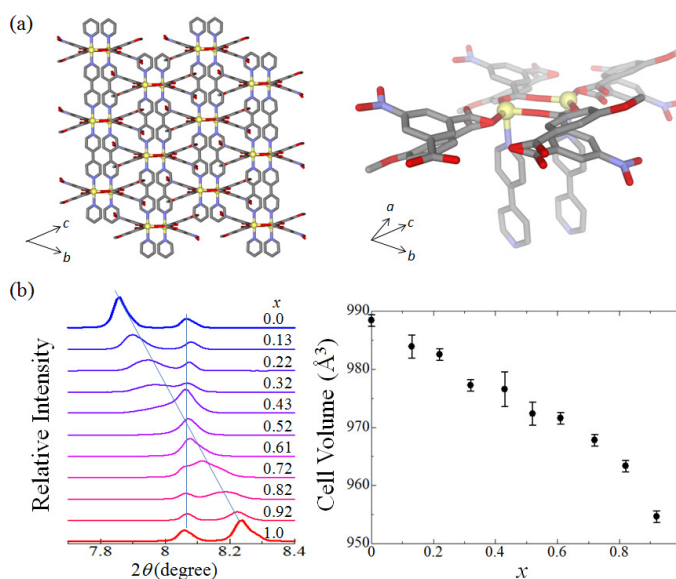


図2. (a)錯体 **1xG** ($x = 0.52$) の結晶構造、
(b)粉末 X 線回折および格子体積の変化

は溶媒分子を取り除くことにより多孔性構造を保持した状態での構造変化が観測された(図3)。

固溶体型錯体の局所的な構造柔軟性を検討するために、ラマン分光測定を行った。その結果、 x がいずれの値でも錯体中の局所的な構造柔軟性は、それぞれの配位に依存した配位環境の変化に由来することが示唆された。また結晶の長距離秩序変化に基づく構造柔軟性を粉末X線回折測定により行った。 $0 < x < 0.18$ では $x = 0$ と同様の構造を有しているのに対し $0.18 < x < 1$ では $x = 1$ と同様の構造をとっており、あるしきい値を境に長距離秩序変化が起きることが示唆された。

これらの錯体における構造変化の様式の違いはイソフタル酸誘導体の置換基による電子吸引・供与といった電子的特性の違いだけではなく、置換基の形状により空間を埋める立体的な効果を反映したものと考えられる。またゲスト分子の吸脱着過程において可逆的な構造柔軟性が固溶体型錯体においても保たれていることをXRD測定により確認された。

吸着特性について検討を行うため水分子の吸着測定を行った(図4)。吸着前に非多孔体である $x = 0$ では 2.7 kPa という比較的高い圧力で吸着開始圧を示すのに対し、 $x = 0.06$ のときには 2.4 kPa となり吸着開始圧の減少が見られた。さらに x を大きくすることで吸着開始圧の減少が観測され、多孔体である $x = 1$ では極低圧から吸着を開始していた。(図4)。この現象は水分子に限らずメタンのような極性の低い分子についても観測され、吸着開始圧を精密に制御することが可能となった。またその吸着機構に対し検討を行ったところ、吸着過程における吸着質の凝集状態の違いが大きく関与していることが示唆された。

吸着開始圧の制御は高選択的なガス分離への応用が期待される重要な課題である。二酸化炭素・メタン混合ガス中からの常温・常圧での二酸化炭素分離を試みたところ、それぞれの錯体の特徴を反映し、 $x = 0.13$ を用いることで $x = 0, 1$ よりも 10 倍以上もの分離度を実現した。当日は吸着速度解析についても合わせて報告する。

参考文献

- [1] a) S. Kitagawa, R. Kitaura, and S. Noro, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2334; b) S. Horike, S. Shimomura, S. Kitagawa, *Nat. Chem.* **2009**, *1*, 695.
 [2] T. Fukushima, S. Horike, S. Kitagawa *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 4820

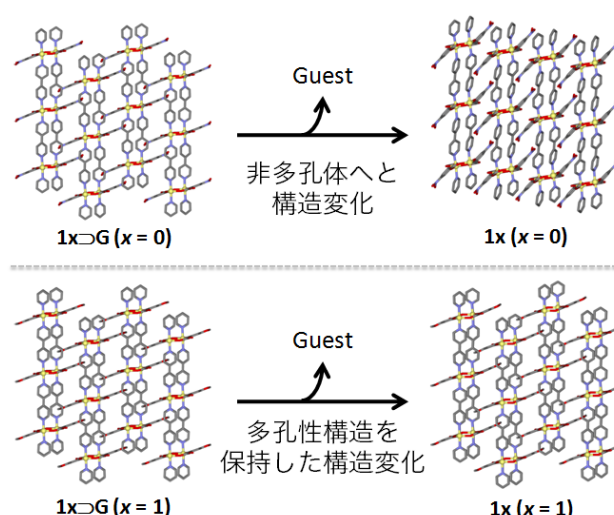


図3. 錯体 $1x$ の構造柔軟性

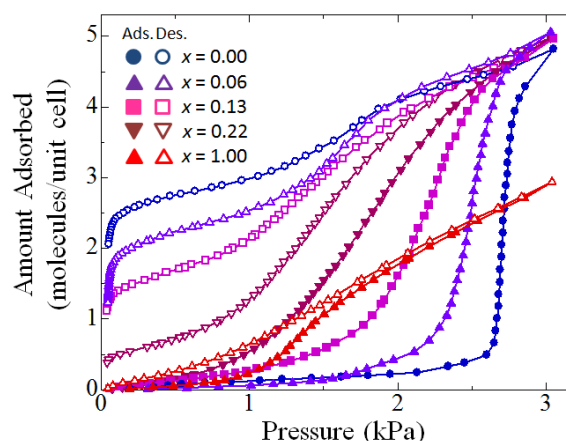


図4. 錯体 $1x$ の 298 K における水吸着等温線