

細孔空間を有するホフマン型類似配位高分子の水素吸蔵特性及び細孔構造の検討

(理化学研究所¹, 九州大院・理², 大阪府立大院・理³)

○小曾根崇¹, 堀彰宏¹, 加藤健一¹, 大場正昭², 久保田圭基³, 高田昌樹¹

【緒言】金属イオン同士を有機配位子が架橋することによって構築される有機・無機複合フレームワークである配位高分子錯体において、多彩な細孔構造とそのガス吸着特性が近年、活発に報告されている。本研究では、類似したフレームワーク構造を体系的に作れる化合物群である、ホフマン型類似配位高分子 $\{M(L)_x[M'(CN)_4]\}$ 及び $\{M(L)_x[M'(CN)_2]_2\}$ ($M = Mn, Fe, Co, Ni, \text{etc.}$, $M' = Cu, Au, Ag, Ni, Pd, Pt$, $L = \text{pyridine 系配位子}$) に着目し、新たな多孔性物質の開発と、水素ガス吸着特性の評価を進めている。環境負荷に対して非常に優れた化学エネルギーである水素を、効率良く貯蔵及び放出しうる細孔空間構造の構築及びその構造制御は非常に重要な課題である。

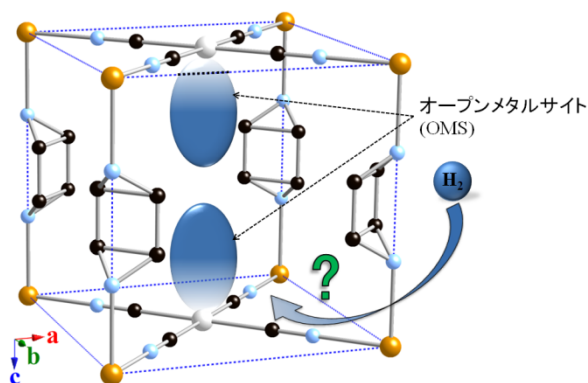


図1 $\{M(Pz)[M'(CN)_4]\}$ の結晶構造¹

$L = \text{ピラジン(Pz)}$ を用いることによって構築される3次元多孔構造 $\{Fe(Pz)[M'(CN)_4]\}$ (図1) はオープンメタルサイト(OMS)を有しており、様々な分子を吸蔵することが知られている。¹ この物質系において、 $M = Fe, Co, Ni$, $M' = Ni, Pd, Pt$ を合成し、それぞれの化合物の水素吸着特性及び水素吸着状態における放射光粉末X線回折測定を行い、結晶構造とゲスト分子(H_2)の吸着特性との相関について検討した。加えて、 $M' = Ni, Pd, Pt$ それぞれをドーブしたサンプル $\{Fe(Pz)[M'(CN)_4]\}$ ($M' = Ni_xPd_{1-x}, Ni_xPt_{1-x}, Pd_xPt_{1-x}$ ($x = 0 \sim 1$)) を合成し、吸着量の変化についても調べた。

また、 $\{Fe(L)_x[Au(CN)_2]_2\}$ の物質系において、ピリジン系配位子Lの芳香族環の置換基部分を高い配位子を用いることで、新規多孔性配位高分子錯体の開発を試みた。3配位構造も安定な、直線2配位構造の $[Au(CN)_2]^-$ ユニットはOMSとして機能する可能性があり新たな吸着物質系として期待できる。

【実験】 $\{M(Pz)[M'(CN)_4]\}$ 系合成: モール塩 $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ (or $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ or $NiCl_2 \cdot 6H_2O$) を2等量のアスコルビン酸水溶液に溶解し、この水溶液にPz水溶液、続いて $K_2[M'(CN)_4] \cdot xH_2O$ 水溶液を加えて $42^\circ C$ で静置することで $\{M(Pz)[M'(CN)_4]\}$ ($M = Fe, M' = Ni(1a), Pd(1b), Pt(1c)$, $M = Co, M' = Ni(2a), Pd(2b), Pt(2c)$, $M = Ni, M' = Ni(3a), Pd(3b), Pt(3c)$) の粉末結晶を合成した。同様の手法を用いて、 M' を混合することで、ドーブ体 ($M' = Ni: Pd, Ni: Pt, Pd: Pt$) を合成し、蛍光X線からドーブ比を決定した。これらの粉末結晶について、ガス吸着測定及び放射光粉末X線回折測定を行い、回折データからRietveld解析を行った。

また、**2a, 2b, 2c** については単結晶の合成も試みた。 $CoCl_2$, Pzを溶解した水溶液を直管に注ぎ、続いて、 H_2O , $H_2O-EtOH(1:1)$, $K_2[M'(CN)_4] \cdot xH_2O$ 水溶液を順番に注ぎ、静置することで、良質の単結晶を得られた。これらの単結晶について、単結晶X線回折により構造決定を試みた。

$\{Fe(L)_x[Au(CN)_2]_2\}$ 系合成: 上記と同様の合成法及び、モール塩、アスコルビン酸、 $K[Au^I(CN)_2]$

を溶解した水溶液に各種ピリジン系配位子を用いた拡散蒸気法から粉末結晶及び単結晶が得られた。

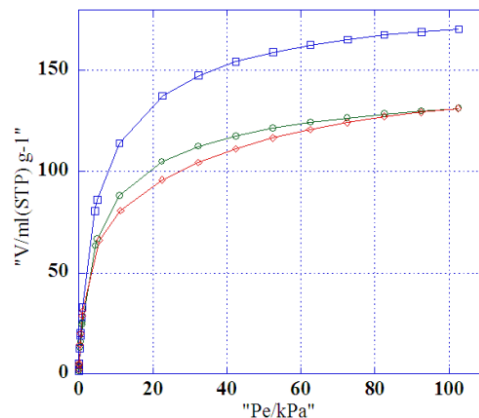
【結果・考察】得られたサンプルについて、水素分子の吸着測定を行った(図 2)ところ、低圧から急激な吸着量の増加が観測された。また、格子あたりの吸着量において、**1a** のみ低いことが分かった。この理由として、1) $M' = Ni$ を用いたサンプルは結晶性が悪いことが知られている。そのため、結晶全体の細孔内部への吸着が阻害され(詰まり)やすくなっている。2) Ni^{2+} は Pd^{2+} 、 Pt^{2+} に比べ、イオン半径($Ni^{II} = 83$ pm, $Pd^{II} = 100$ pm, $Pt^{II} = 94$ pm) やクーロン力の違いのため、水素分子との相互作用が弱く OMS への吸着量が少ない。などの可能性が考えられる。しかしながら、重量効率(wt %)を考えた場合、 Ni^{2+} は Pd^{2+} 、 Pt^{2+} より軽量であるため、**1b**、**1c** と同等の mol 吸着量を示せば、重量効率を上げられる。そこで、それぞれの金属イオンのドーパ体の合成を行い、 Ni^{2+} を添加しても、**1b**、**1c** と同等の mol 吸着量を持ったサンプルを得られるか試みた。それぞれのドーパ体の吸着量については、当日報告する。

粉末結晶 $\{M(Pz)[Pd(CN)_4]\}$ (**1b**, **2b**, **3b**) を 400 K で加熱真空引きしたサンプルの放射光粉末 X 線回折測定を行った。実験では、低温下(65 K, 7.4 K)での真空引き状態(ゲスト分子脱着状態)及び、水素ガス加圧下で測定した。水素ガス圧を連続的に変化させた X 線回折パターンを比較すると、吸着量が急激に変化している圧力範囲に対応して、特定の面指数において、ピーク強度の急激な変化が確認できた(図 3)。このことから、水素は細孔空間内で一定のサイトに存在している可能性が示唆された。加えて、7.4 K 及び 65 K での回折パターンの強度比が異なることが確認できた。このことから、水素吸着サイトは複数存在している可能性がある。

1b, **2b**, **3b** の回折パターンから、全て同形構造であることが確認できたが、金属イオンの違い($M = Fe, Co, Ni$)により、格子定数(格子体積)が異なっている。これらの格子の大きさの違いと吸着量の違いについて検討するため、現在、水素吸蔵状態での X 線回折データを用いて、Rietveld 解析による、格子定数の精密化及び水素分子位置について解析を行っており、結果は当日報告する。

参考文献

[1] a) M. Ohba, K. Yoneda, G. Agustí, M. C. Muñoz, A. B. Gaspar, J. A. Real, M. Yamasaki, H. Ando, Y. Nakao, S. Sakaki, S. Kitagawa, *Angew. Chem, Int. Ed. Engl.*, **2009**, 48, 4767. b) G. Agust, R. Ohtani, K. Yoneda, A. B. Gaspar, M. Ohba, J. F. Snchez-Royo, M. C. Muñoz, S. Kitagawa, J. A. Real, *Angew. Chem, Int. Ed. Engl.*, **2009**, 48, 8944.



77 K, 1atm	1a	2b	3c
H ₂ (mol) / ホスト分子 (mol)	1.75	2.63	2.55
重量%	1.17	1.53	1.18

図 2 錯体 **1a**, **1b**, **1c** の 77 K における水素分子の吸着等温線

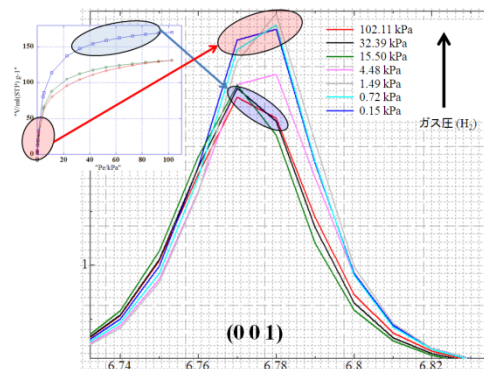


図 3 錯体 **1a** のガス圧依存による粉末 X 線回折パターン (77 K)

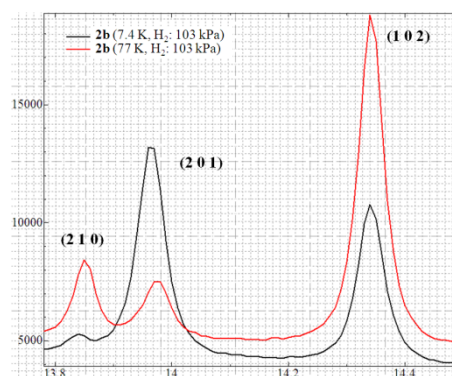
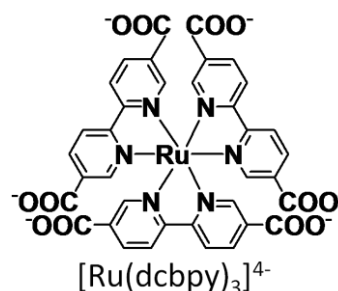


図 4 錯体 **2b** の H₂ 加圧状態(103 kPa)での粉末 X 線回折パターン (赤線: 77 K, 黒線: 7.4 K)

3C12 Ru(II)錯体を用いた多孔質フレームワークにおける光機能性開拓

(北大院理)○大場 惟史、小林 厚志、張 浩徹、加藤 昌子

【序】配位子と金属イオンからなる多孔性配位高分子(PCP)は、高い設計性と熱的安定性を有することから、近年ナノ細孔を利用したガス吸蔵や不均一系触媒への応用が注目されている。金属錯体を配位子とした混合金属配位高分子は、錯体分子由来の機能を導入でき、様々な機能性を付与するのに有望な手法である^{1,2)}。我々は今回、 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ の優れた光増感作用をPCPへ導入することで、不均一系における効率的な光誘起電子移動反応の実現を目指し、カルボキシル基を有するRu(II)錯体



Scheme 1. Ru 配位子

$[\text{Ru}(\text{dcbpy})_3]^{4-}$ (Ru 配位子: H_2dcbpy = 5,5'-dicarboxy-2,2'-bipyridine, Scheme 1)を錯体配位子として、いくつかの金属イオンとの配位高分子化を検討した。本発表では、新規に得られたMgRu、CdRuの構造と光物性について報告する。

【合成】Ru配位子は既報の合成法³⁾に従って、合成した。各錯体は、Ru配位子と対応する金属イオンの硝酸塩をそれぞれ溶解した液相拡散法により単結晶として得られた。同定は、元素分析、IR、単結晶構造解析、熱重量分析によって行った。

【構造】X線構造解析により得られたMgRu、CdRuの構造をFigure 1、2に示す。MgRuは2つのRu配位子が持つ6つカルボキシル基の2つのみがMgイオンに配位した二量体構造をとっている。結晶中では、RuユニットとMgイオンが積層したレイヤー構造を形成しており、ナノ細孔は見出されなかった。一方、CdRuではRu配位子の全てのカルボキシル基がCdイオンに配位する事によって三次元ネットワーク構造を形成し、 $12.3 \times 6.7 \text{ \AA}^2$ と見積られる1次元チャンネル構造を有するPCPである事が明らかとなった。

【光物性】Mru錯体の吸収、発光スペクトルを、Figure 3に示す。溶液中ではいずれの錯体も、配位子由来の吸収、発光が観測され、金属イオンによる影響は見

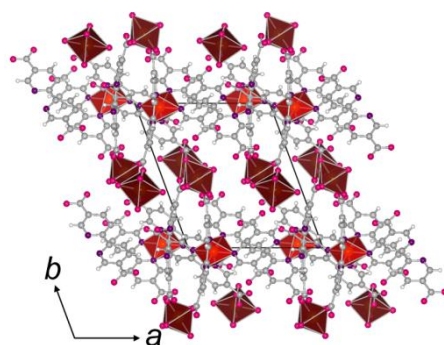


Figure 1. MgRu の構造

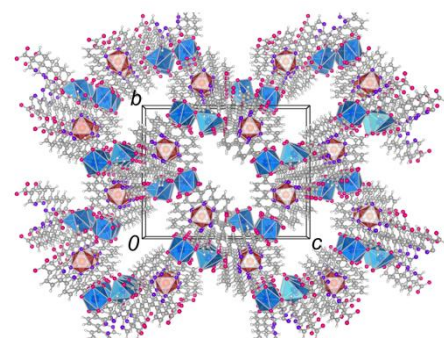
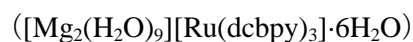
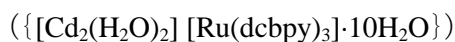


Figure 2. CdRu の構造



出されなかった。一方、固体状態では、均一系に比べ、長波長側での吸収が観測され、配位高分子化によって、長波長側の吸収まで利用可能であることが明らかとなった。発光スペクトルでは、Ru 配位子と類似した、³MLCT 遷移に由来する発光が 670 nm 付近に観測されたことから、配位高分子化による Ru 配位子の発光特性に影響は少ないと考えられる。したがって MRu 錯体は、錯体配位子の機能を維持しつつ、均一系では利用が困難な長波長側での光を利用できる事が示唆された。

【光誘起電子移動反応】 MgRu、CdRu について、不均一系(アセトン懸濁液)および均一系(水溶液)におけるメチルビオロゲンへの光誘起電子移動反応を検討した。犠牲試薬トリエタノールアミン共存下、600 nm の光を照射したところ、メチルビオロゲンカチオンラジカル(MV⁺)に由来する特徴的な吸収帯の増加が、600 nm 付近に観測され、電子移動反応の進行が確認された(Figure 4a)。興味深い事に、電子移動反応は、均一系ではほとんど進行しないのに対し不均一系では顕著に反応が進行した(Figure 4b)。これは配位高分子化によって光誘起電子移動反応に用いられる MLCT 吸収帯が低エネルギー側まで拡張されることで、低エネルギーの光でも電子移動反応に適応可能であることを示している。さらに不均一系における MV⁺生成量を比較すると、ナノ細孔を持つ

CdRu の方が細孔のない MgRu に比べ、約 2 倍の効率を示し、ゲスト交換可能なナノ細孔が電子移動反応に寄与している事が示唆された。本報告では、他の PCP の光物性および電子移動反応についても合わせて報告する。

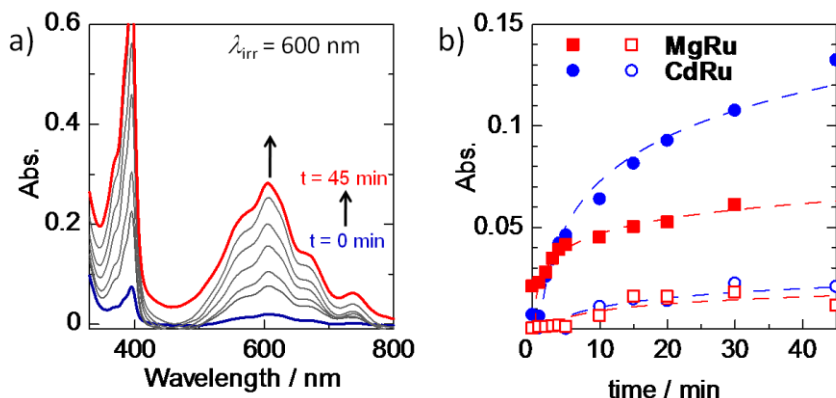


Figure 4. (a)CdRu の光誘起電子移動反応による MV⁺の生成と (b)MRu 錯体の 670 nm における吸光度変化 (中空: 均一系、中塗: 不均一系)

【References】

- 1) A. Kobayashi *et al.*, *Dalton Trans.*, **2010**, 39, 3400.
- 2) A. Kobayashi *et al.*, *Inorg. Chem.*, **2011**, 50, 2061.
- 3) Craig J. Matthews *et al.*, *Dalton Trans.*, **2004**, 492.

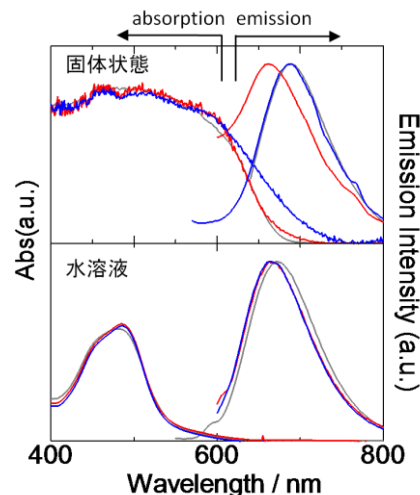


Figure 3. 各錯体の吸収・発光スペクトル (赤: MgRu、青: CdRu、灰: Ru 配位子)

3C13 Photoirradiation effect on the ionic conductivity of β -AgI

(Research Institute for Electronic Science (RIES)¹, Hokkaido Univ.; Graduate School of Environmental Science², Hokkaido Univ.)

○Farzana Sabeth², Toshifumi Iimori^{1,2} and Nobuhiro Ohta^{1,2}

[Introduction] Silver iodide (AgI) is one of the most intensively studied ionic conductors. It exhibits at least six crystalline polymorphs and shows phase transitions by changing temperature and pressure. Although the photoresponse of the conductivity as well as the photoexcitation dynamics and its temperature dependence had been investigated for silver halides, the photoconductivity below 150 K and the possibility of the photoinduced phase transitions has been scarcely investigated for AgI. So far, we have investigated the control of the ionic conductivity in AgI by using light and external electric fields at room temperature.¹ In the present work, the photoswitching of the bulk resistance is investigated at 77K using complex impedance spectroscopy.

[Experimental] AgI pellets of diameter 13 mm and thickness 0.7-0.8 mm were prepared by pressing the grinded powder uni-axially at 200-250 kgf/cm². Then the pellets were immersed into potassium iodide (KI) solution for 2 days. To fabricate the electrodes on the surface of the pellets, carbon paste was used and the distance between the two parallel carbon electrodes was about 1-2 mm. The complex impedance spectra were measured with the ac voltage of 0.1 V

in the frequency range from 5 MHz to 50 mHz using an impedance analyzer (Solartron, 1296+1260). A Xe lamp with intensity of $1 \times 10^{-2} \text{ W/cm}^2$ at 430 nm was employed as a light source for photoirradiation.

[Results and discussion] Fig. 1 shows the complex impedance spectra (Cole-Cole plot) of polycrystalline AgI before and after the KI treatment measured at room temperature. After KI treatment, the bulk resistance increased by more than one order of magnitude as the

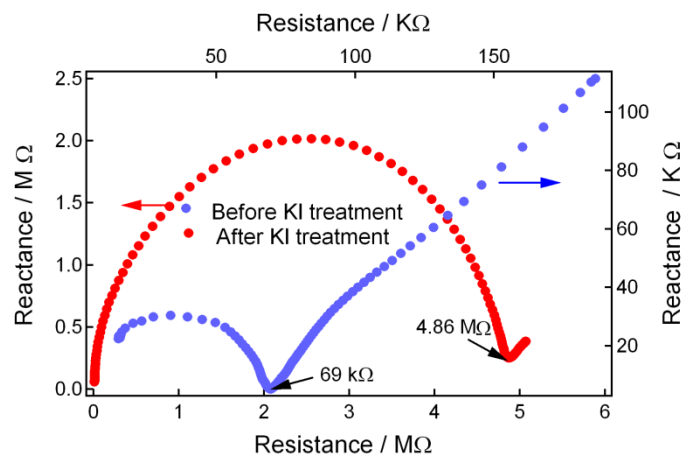


Figure 1: Impedance spectra of the polycrystalline AgI pellet before (blue dots with the right and top axes) and after the KI treatment (red dots with the left and bottom axes).

percentage of the β -AgI component increased. Hereafter we call the sample as KI treated β -AgI. Fig. 2 represents the steady state normalized photocurrent excitation (PCE) spectra of KI treated β -AgI at 77 K measured by using dc method for the strong and weak intensities in the wavelength range of 700-300 nm. Photocurrent exhibits a sharp peak at 430 nm for both of the intensities but the photocurrent with strong intensity is about 10 times higher than that with weak intensity. Fig. 3 represents the complex impedance spectrum measured at 77 K. The bulk resistance of the KI treated polycrystalline β -AgI is in the giga-ohm range. However the bulk resistance decreases to the value in the sub mega-ohm range when the sample is irradiated with 430 nm. The change is more than two orders of magnitude and a gigantic photoinduced change in the bulk resistance is observed. After stopping the photoirradiation the bulk resistance cannot resume its original dark resistance. After 5 minutes we measured a different dark bulk resistance and with the increase of the waiting time the dark bulk resistance was increased but did not go back to its original dark resistance. The reversibility of the photoswitching phenomena between high and low resistive states at 77 K will be also discussed.

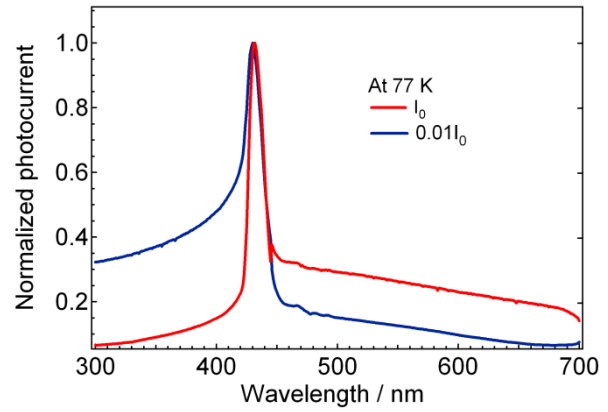


Figure 2: Intensity dependence of the photocurrent excitation (PCE) spectra of KI treated polycrystalline β -AgI pellet measured at 77 K with strong (red line) and weak intensity (blue line) of irradiated light.

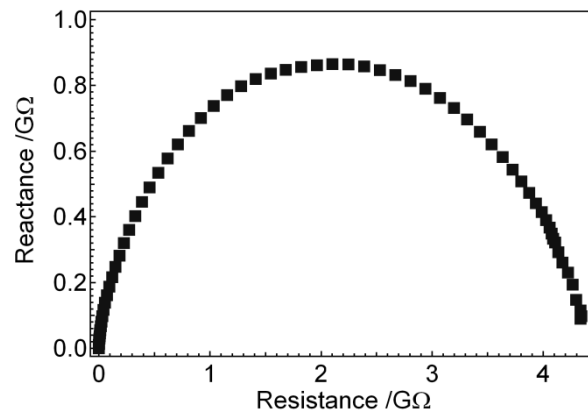


Figure 3: Impedance spectra of KI treated polycrystalline β -AgI measured at 77 K

Reference

1. R. Khaton, S. Kashiwagi, T. Iimori, and N. Ohta, *Appl. Phys. Letts.* **93**, 234102 (2008)

2-ピロリドン-クロラニル酸錯体の構造と物性

(京大院理¹, JASRI/SPring-8²)森川翔太¹, 池田龍一¹, 山田鉄兵¹, 北川 宏¹, 杉本邦久²,
藤原明比古²

【序論】

プロトンドナーであるクロラニル酸は、種々のプロトンアクセプターと水素結合により多様な結晶を形成し、強誘電性やプロトン移動など興味深い物性を発現することが知られている。我々はアクセプター分子として2-ピロリドンに着目した。2-ピロリドンは分子内にプロトンドナーおよびアクセプター部位を有し、複雑な水素結合ネットワークが構築可能であると考えられる。また、2-ピロリドンは、安定な共役 π 電子骨格とは異なり共役 π 電子系を持たない五員環を有するため、骨格に柔軟性を持たせることが可能になる。

今回我々は、2-ピロリドンをプロトンアクセプターとして、クロラニル酸との結晶(図1)を合成し、単結晶 X 線構造解析、DSC、³⁵Cl NQR および ¹H NMR 測定により、新たに見出した構造相転移の解明を試みた。

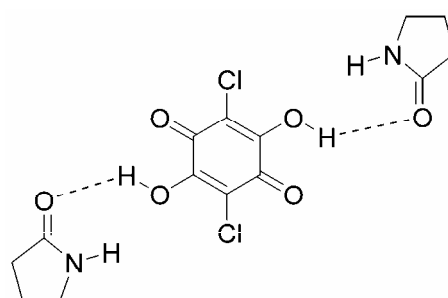
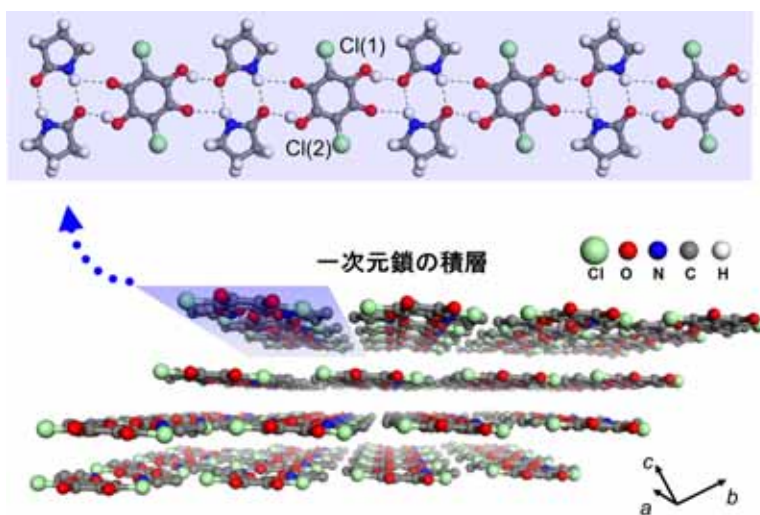


図1 2-ピロリドン-クロラニル酸錯体

【実験】

2-ピロリドン-クロラニル酸の錯体はクロラニル酸と2-ピロリドンを蒸留したアセトニトリルに溶解し、ゆっくりと温度を下げていくことにより作製した。得られた結晶は元素分析および熱重量分析等で同定を行い、単結晶 X 線回折法により構造を決定した。合成したクロラニル酸錯体の物性を調べるために示唆熱分析(DSC)、温度可変粉末 X 線回折、¹H 核磁気共鳴(NMR)スペクトルおよび³⁵Cl核四極子共鳴(NQR)スペクトルの測定を行った。

図2 2-ピロリドン-クロラニル酸錯体の結晶構造,
上: 水素結合一次元鎖, 下: 結晶構造

【結果と考察】

単結晶 X 線構造解析から、クロラニル酸部位には結晶学的に非等価な2種類の塩素原子を有し、クロラニル酸と2-ピロリドンは水素結合により一次元鎖を形成し、それが $\pi-\pi$ 相互作用によりスタックした結晶構造を形成していることが明らかとなった(図2)。図3に ^{35}Cl NQR スペクトルの温度依存を示す。室温では同一分子内の非等価な塩素原子に帰属される2本の共鳴線が観測されたが、約 198 K から強度が減少し、新たに幅広い複数のピークが出現した(図4)。この温度の高温側でスピン格子緩和時間 T_1 の減少が観測されたこと(図5)および幅広いピークの出現から、この相転移は「不整合相」への転移である可能性が示唆された。更に温度を下げると、180 K 付近で初期構造の塩素核に由来するピークと 198 K で出現した幅広いピークが消失した。その後 80 K において共鳴線はこれまでとは異なる2本の共鳴線が新たに観測され、低温においても非等価な塩素が存在することが明らかとなった(図4)。この相から(図4の III 相)温度を上げると低周波数側のピークは 180 K で完全に消失し、室温では単一のピークが観測された。同相の結晶構造解析からも全ての塩素原子は結晶学気等価となり当初の室温相とは異なる相が得られていることがわかった。

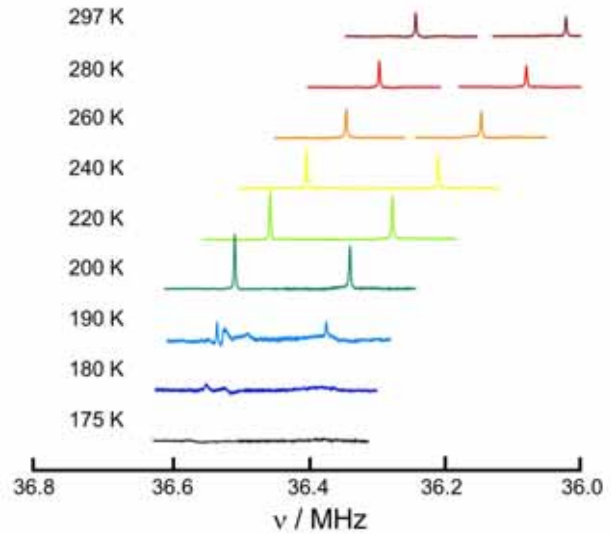


図3 2-ピロリドン - クロラニル酸錯体の ^{35}Cl NQR スペクトル

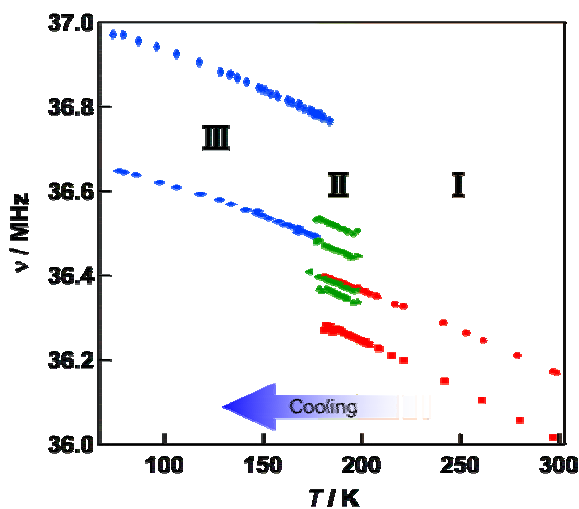


図4 2-ピロリドン - クロラニル酸錯体の ^{35}Cl NQR 共鳴周波数の温度依存 (降温)

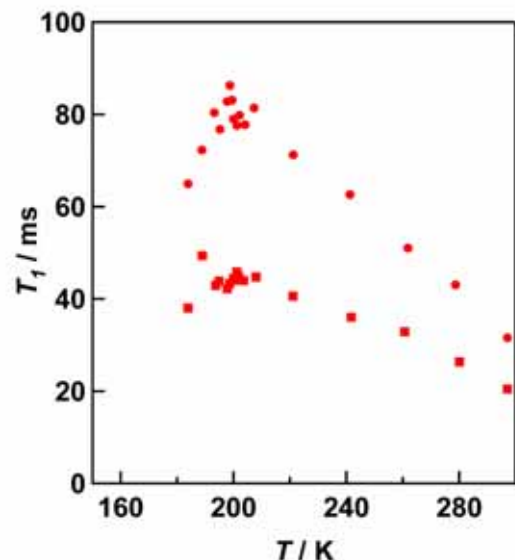


図5 2-ピロリドン - クロラニル酸錯体の ^{35}Cl NQR の縦緩和時間 T_1 の温度依存

MIL-53(Al)PO₃H₂ 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】プロトン伝導体は燃料電池やセンサーなど、電気化学反応を行う上で重要な媒体であり、特にエネルギーの高効率での利用が求められる昨今、燃料電池の電解質として注目を集めている。これまでのプロトン伝導体は、スルホン酸などの超強酸と水からオキソニウムイオンを定量的に生成し、Grotthuss 機構によりプロトンを拡散させる伝導機構に限られていた。また水分子の配列を制御した例も少なかった。

配位高分子は金属イオンと有機配位子からなる無限構造をなし、内部に空孔を有することから近年盛んに研究がなされている。配位高分子の細孔はきわめて均質であり、かつ配位子の選択によりサブ Å でサイズを制御することが可能であるため、プロトン伝導性の精密制御が可能になると期待される。我々は、配位高分子の細孔に酸点を導入し、伝導メディアとして水やアンモニアを導入することで、多様なプロトン伝導体を開発してきた。[1~9] しかしながら、これまで導入に成功した酸点はカルボン酸までで、強酸を導入することは困難であった。

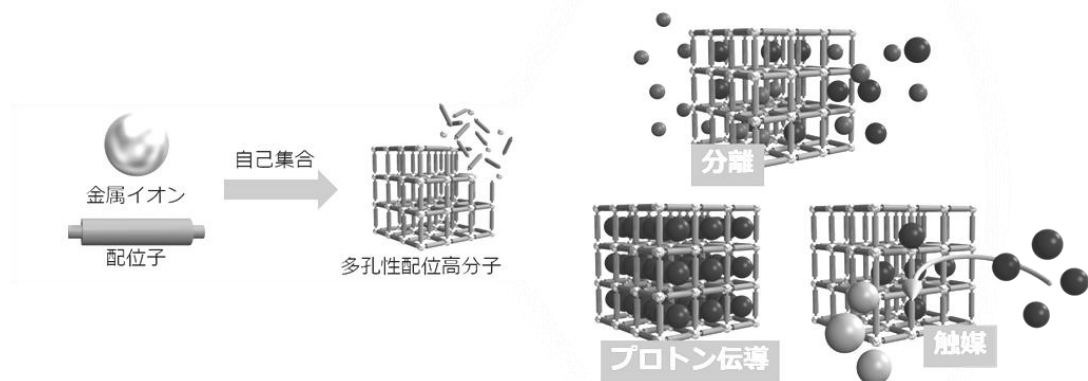
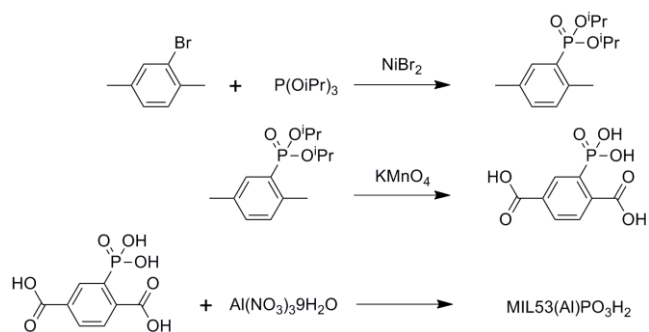


図1 配位高分子とプロトン伝導性

最近、我々は MIL53 型配位高分子 (MIL53(M)R = [M^{III}(OH)(Rbdc²⁻)], H₂Rbdc = R-置換テレフタル酸) にホスホン酸基を導入することに成功した。この新規配位高分子 MIL53(Al)PO₃H₂ の合成とプロトン伝導性について報告する。

【実験】MIL53(Al)PO₃H₂ の合成は図2 のスキームに従って行った。得られた配位高分子の同定は、粉末 XRD および IR により行った。Materials Studio (Accelrys) の Reflex Plus を用いて粉末 X 線回折パターンのフィッティングを Pawley 法により行った。

MIL53(Al)PO₃H₂ の水分子吸着組成等温線測定を、BELSORP-max

図2 MIL53(Al)PO₃H₂ の合成スキーム

により 25°C にて測定した。プロトン伝導性の測定は試料粉末を加圧成型したペレットを用いて行い、交流インピーダンス法により 25°C にて行った。

【結果と考察】得られた粉末 X 線回折パターンおよびフィッティングの結果を図 3 に示す。MIL53 型配位高分子は内部のゲストや官能基によって構造変化を起こし、It 相、ht 相および as 相といった様々な相をとることが知られている。図 3 から、MIL53(Al)PO₃H₂ は ht 相であることが分かった。ホスホン酸基の存在は IR スペクトルからも確認した。ホスホン酸は pK_{a1} が 1~2 程度の強酸であり、水分子をプロトン化する能力は他の弱酸性官能基に比べ、きわめて高いと考えられる。

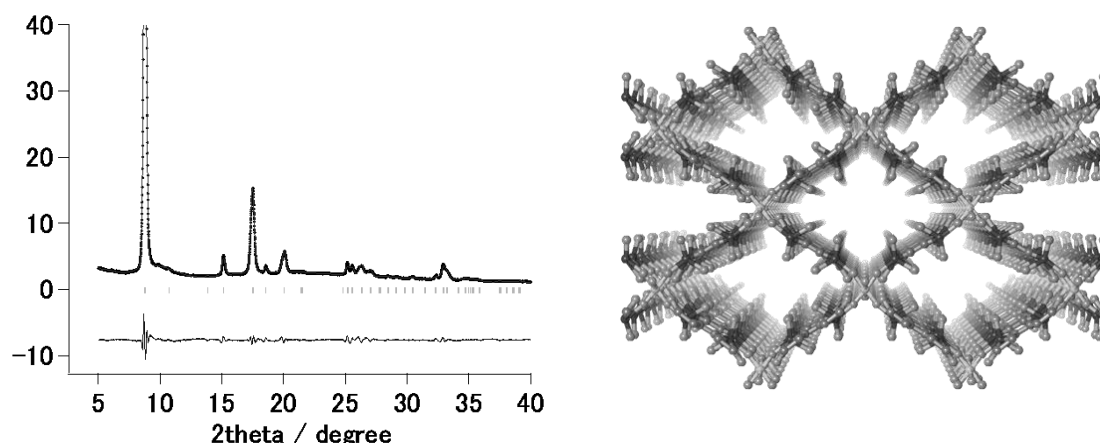


図 3 MIL53(Al)PO₃H₂ の XRD パターンフィッティング結果(左)および予想構造(右)

MIL53(Al)PO₃H₂ の水分子吸着組成等温線を図 4 に示す。MIL53(Al)PO₃H₂ は低湿度では水の吸着を示さず、相対湿度 50% 付近から 2 分子、80% 付近からさらに 1 分子の吸着を示すことが分かった。一方、脱着時にはヒステリシスを示し、相対湿度 50% から 3 分子の脱着が見られた。これらのことは、MIL53(Al)PO₃H₂ が水を脱着した際に、ホスホン酸同士で水素結合することにより安定化していることを示唆する。プロトン伝導性と吸着挙動の関係については当日報告する。

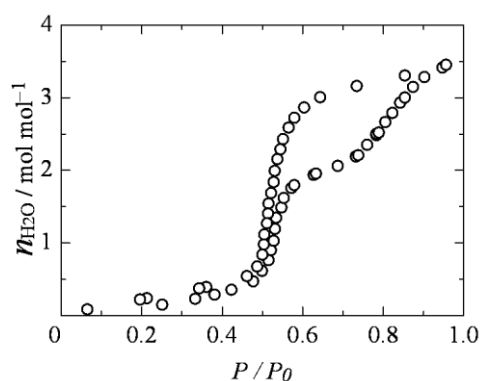


図 4 MIL53(Al)PO₃H₂ の水分子吸着組成等温線

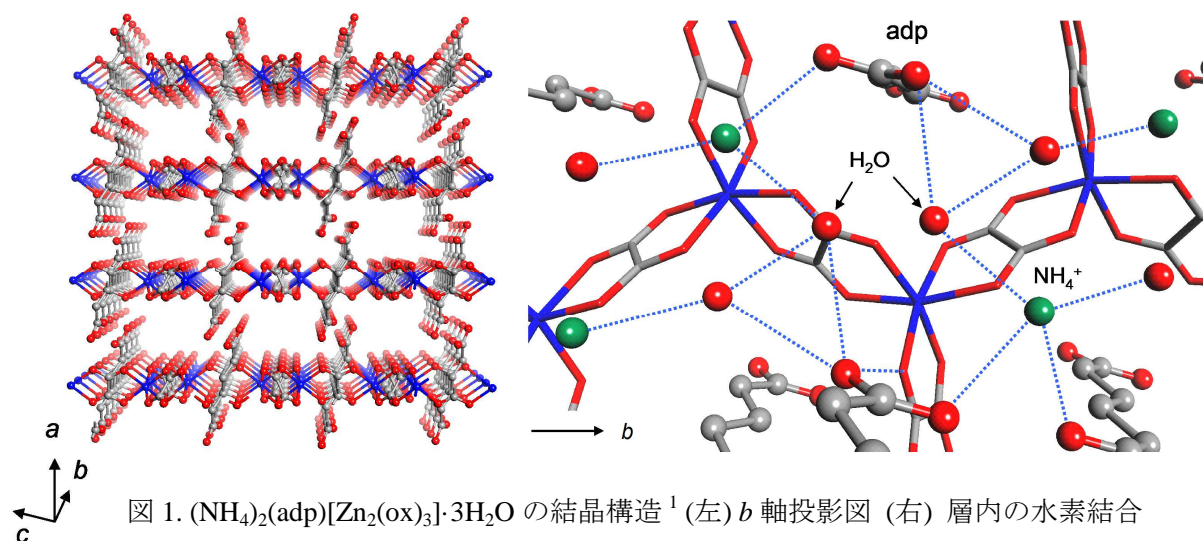
- [1] M. Sadakiyo, T. Yamada, H. Kitagawa, *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 11050-11053. (2011).
- [2] A. Shigematsu, T. Yamada, H. Kitagawa, *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 2034-2036 (2011).
- [3] L. Yang, S. Kinoshita, T. Yamada, S. Kanda, H. Kitagawa, M. Tokunaga, T. Ishimoto, T. Ogura, R. Nagumo, A. Miyamoto, M. Koyama, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **49**, 5348-5351 (2010).
- [4] K. Kanaizuka, S. Iwakiri, T. Yamada, H. Kitagawa, *Chem. Lett.*, **39**, 28 (2010).
- [5] T. Yamada, S. Morikawa, H. Kitagawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **83**, 42-48 (2010).
- [6] T. Yamada, Ryo Yonamine, Teppei Yamada, Hiroshi Kitagawa and Osamu Yamamuro, *J. Phys. Chem. B*, **114**, 8405-8409 (2010).
- [7] T. Yamada, H. Kitagawa, *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 6312-6313 (2009).
- [8] T. Yamada, M. Sadakiyo, H. Kitagawa, *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 3144-3145 (2009).
- [9] M. Sadakiyo, T. Yamada, H. Kitagawa, *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 9906-9907 (2009).

酸性基を導入したシュウ酸架橋配位高分子の プロトンダイナミクス

(京大院理¹, 東大物性研², JASRI/SPring-8³, JST-CREST⁴) ○貞清 正彰¹, 山田 鉄兵¹,
山田 武^{2,4}, 名越 篤史^{2,4}, 山室 修^{2,4}, 杉本 邦久^{3,4}, 藤原 明比古^{3,4}, 大川 尚士¹,
北川 宏^{1,4}

【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。また、プロトン伝導体はエネルギー分野において重要な燃料電池電解質などのエネルギーデバイスへの応用をはじめ、そのダイナミクスについても盛んに研究されている重要な固体材料である。我々はこれまでに、設計性に優れた配位高分子に着目し、層状構造を持つアニオンフレームワーク $[M_2(ox)_3]^{n-}$ を用いて、細孔内に酸性分子としてアジピン酸を導入したシュウ酸架橋配位高分子 $(NH_4)_2(adp)[Zn_2(ox)_3] \cdot 3H_2O$ ($adp = \text{adipic acid}$; $ox = \text{oxalate}$) を合成し、この配位高分子が常温において $0.8 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ の非常に高いプロトン伝導度を示すことを報告した¹。単結晶 X 線結晶構造解析の結果、この配位高分子には図 1 に示すようにアジピン酸、アンモニウムイオン、および水分子からなる水素結合ネットワークが存在し、それらを介してプロトンが拡散していることが示唆され、そのプロトンダイナミクスに興味が持たれている。そこで、本研究では、 $(NH_4)_2(adp)[Zn_2(ox)_3] \cdot 3H_2O$ のプロトンダイナミクスを明らかにするために、中性子準弾性散乱測定、熱容量測定、及び低温での単結晶 X 線構造解析を行った。

【実験】測定試料には、水熱合成法により合成した $(NH_4)_2(adp)[Zn_2(ox)_3] \cdot 3H_2O$ を用いた¹。中性子準弾性散乱測定は東大物性研の AGNES において、10~300 K の温度範囲で行い、脱水を避けるため、グローブボックス内において約 98%RH 下で封入した試料を用いた。また、同様の処理を行った試料を用いて、転移の有無を確認するために熱容量測定を行った。低温における構造変化の有無を明らかにするために、SPring-8 BL02B1 において、50 K で単結晶 X 線結晶構造解析を行った。



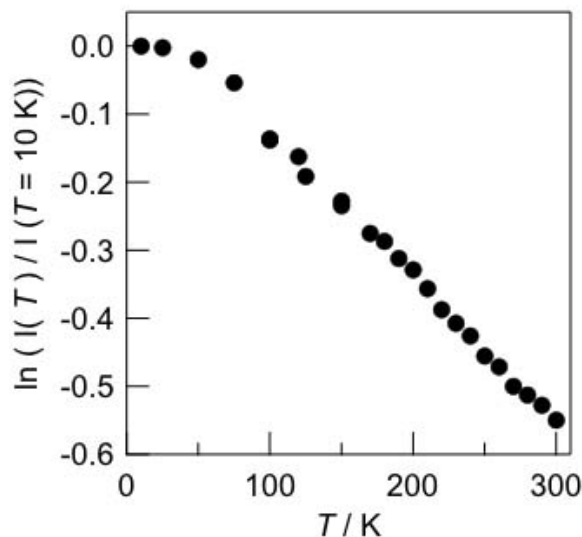


図 2. 中性子弾性散乱強度の温度依存性

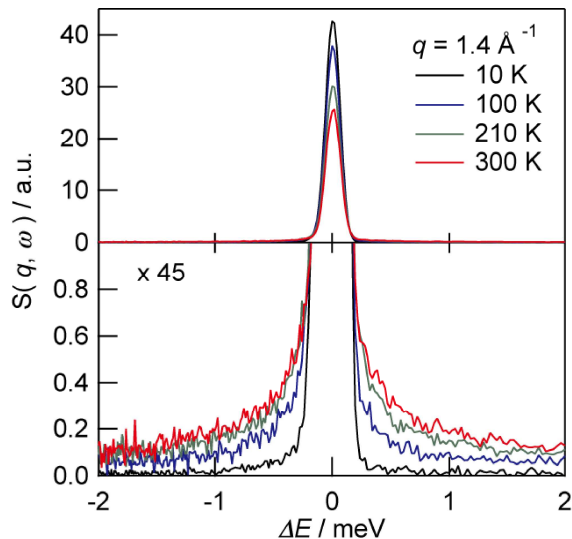


図 3. 中性子散乱スペクトル

【結果と考察】中性子散乱測定によって得られた、中性子弾性散乱強度の温度依存性を図 2 に示す。弾性散乱の強度は通常、デバイ-ワラー因子の変化に従い、温度上昇に対して緩やかに減少するが、 $(\text{NH}_4)_2(\text{adp})[\text{Zn}_2(\text{ox})_3]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ では 80 K 付近から弾性散乱強度の異常な減少が観測された。また、80 K 以上における中性子散乱スペクトル(図 3)のフィッティングの結果からも、プロトンの緩和運動に由来する準弾性散乱成分が存在することが確認された。中性子散乱測定の結果から、80 K 付近において、プロトンの運動に起因する転移の存在が示唆されたため、同様に処理したサンプルを用いて熱容量測定を行った結果、85 K において鋭いピークが観測され、85 K において何らかの転移が存在することが確認された。

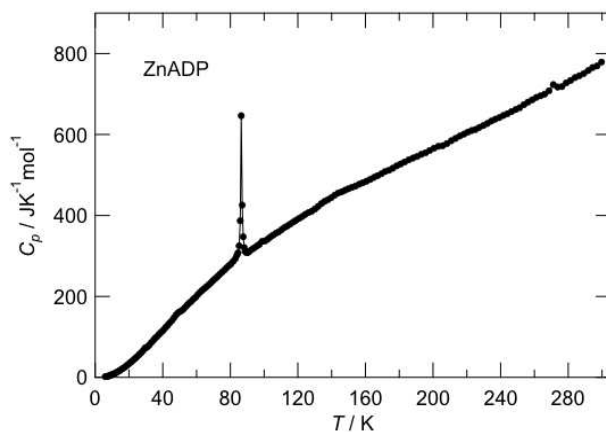


図 4. $(\text{NH}_4)_2(\text{adp})[\text{Zn}_2(\text{ox})_3]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ の熱容量

そこで、転移点である 85 K の前後において構造変化の有無を確認するために、50 K および 100 K において単結晶 X 線構造解析を行った結果を表 1 に示す。測定の結果、転移点以下である 50 K においても 100 K とほぼ同一の単位格子が得られ、単位格子や空間群に変化がないことが明らかとなった。また、解析の結果から得られた結晶構造についても、50 K と 100 K の結晶構造の間には、分子配向や原子位置に顕著な違いが見られなかった。これらのことから、85 K における転移は、プロトンの秩序-無秩序転移であることが示唆された。当日は、詳細な解析結果について報告する。

表 1. $(\text{NH}_4)_2(\text{adp})[\text{Zn}_2(\text{ox})_3]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ の単結晶 X 線構造解析の結果

Temperature	Spacegroup	$a / \text{\AA}$	$b / \text{\AA}$	$c / \text{\AA}$	α / deg	β / deg	γ / deg	R_1
100 K	<i>P</i> -1	7.9708(9)	9.1406(11)	9.4494(11)	62.0490(10)	82.4730(10)	72.9840(10)	0.0256
50 K	<i>P</i> -1	7.9917(17)	9.1506(19)	9.431(2)	61.920(4)	81.925(6)	72.378(5)	0.0367

(1) M. Sadakiyo, T. Yamada, H. Kitagawa, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 9906.