

2D11 柔軟な多孔性錯体におけるヘテロ結晶ドメインのサイズに依存したガス吸着特性

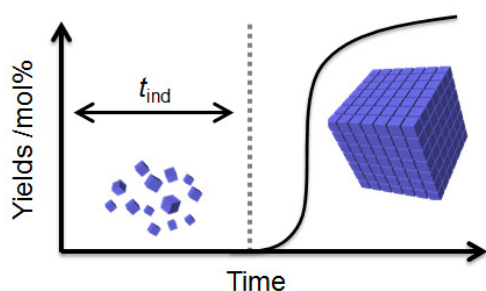
○福島知宏¹、堀毛悟史¹、北川進^{1,2,3}
(京大院工¹、京大 iCeMS²、JST/ERATO³)

【緒言】金属塩と有機配位子の自己集合反応により得られる多孔性錯体は、その高い結晶性に由来した規則的細孔構造を利用し分離、貯蔵、触媒などの機能研究がなされてきた。一方筆者らは多孔性錯体の設計要素として構造ドメインに着目し、多孔性錯体の細孔特性の自在制御をめざし研究を進めている。以前その一環として固溶体型錯体における吸着特性と構造との相関について報告した。^[1] このような固溶体状態ではそれぞれの構成要素が分散し一つの結晶相を形成しているのに対し、性質の異なる複数の構造ドメインを一つの結晶中に有する相分離状態は、化学組成は同様でありながらもしばしば異なる性質を示す。もし多孔性錯体において異なるドメイン構造を有する結晶相を設計・合成することができれば、自在なガス吸着挙動制御、特異なゲスト吸着状態などの細孔特性制御が期待できる。

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多孔性錯体においてワンポット反応における結晶生成速度の違いを利用することにより、固溶体型、相分離型錯体の合成に成功し、ドメインサイズに依存したガス吸着特性の違いを見いだしたので、報告する。

【実験】 $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、disodium-5-nitroisophthate ($\text{Na}_2\text{NO}_2\text{-ip}$)、4,4'-bipyridyl (bpy) を DMF/MeOH 中 70°C で加熱することにより固溶体型錯体 $\{[\text{Zn}_{0.54}\text{Mn}_{0.46}(\text{NO}_2\text{-ip})(\text{bpy})] \text{DMF} \cdot \text{MeOH}\}_n$ (**1**G) を合成した。また 5-nitroisophthalic acid ($\text{H}_2\text{NO}_2\text{-ip}$) を用いることにより、相分離型錯体 $\{[\text{Zn}_{0.54}\text{Mn}_{0.46}(\text{NO}_2\text{-ip})(\text{bpy})] \text{DMF} \cdot \text{MeOH}\}_n$ (**2**G) を合成した。X線構造解析、TEM-EDX、SEM-EDX、元素分析により同定を行い、吸着測定を行った。

【結果・考察】固体状粉末結晶として得られる多孔性錯体において、錯体の生成過程において溶液化学種が存在し、誘導時間(t_{ind})のちにバルク錯体結晶の生成が開始する(Scheme 1)。この誘導時間を制御することができれば、1ポット反応においてある時間から異なる錯体を成長させることができるようになり、反応時間から錯体の構造制御が可能となる。錯体前駆体の酸性度を変化させることにより、重合過程における反応性の違いを反映し誘導時間の違いが観測された。具体的には塩基性配位子である $\text{Na}_2\text{NO}_2\text{-ip}$ を用いた場合、バルク錯体の生成速度が非常に速くなるために、金属種にかかわらず錯体の生成速度が変化せず、一方で酸性配位子である $\text{H}_2\text{NO}_2\text{-ip}$ を用いた場合には金属種に依存してその生成速度、特に誘導時間が非常に大きく異なっていた(Figure 1)。このように錯体の生成速度が前駆錯体の適切な選択により制御が可能となったので、それらにつ



Scheme 1. Schematic representation of crystal formation process of bulk crystals

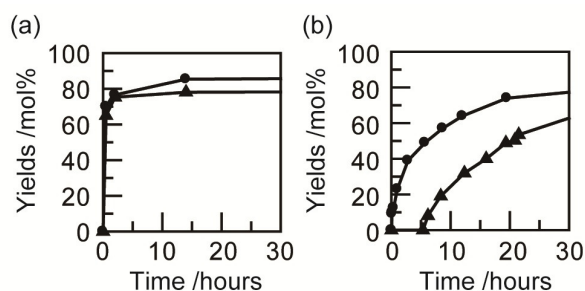


Figure 1. Time-course analysis for bulk crystal formation of Zn complex and Mn complex using (a) $\text{Na}_2\text{NO}_2\text{-ip}$ and (b) $\text{H}_2\text{NO}_2\text{-ip}$.

いてそれぞれ 1 ポット反応を行ったところ、生成速度が非常に早い $\text{Na}_2\text{NO}_2\text{-ip}$ を用いた場合には固溶体型錯体 **1**→G、 $\text{H}_2\text{NO}_2\text{-ip}$ を用いた場合には相分離型錯体 **2**→G の生成が確認された(Figure 2)。

得られた錯体の構造変化について検討をおこなったところ、Zn 錯体、Mn 錯体、**1**、**2** はいずれもガス分子吸着により細孔を有さない非多孔体から多孔体へと柔軟にその構造変化をすることが X 線構造解析により明らかとなった。またこれらの錯体はその構造転移に由来し、ある圧力(P_{go})を境に突然吸着を開始するオープンゲート型の吸着特性を示す。化学組成は同様でありながらもドメイン構造が異なる錯体において、吸着挙動について検討を行ったところ、明確な違いを見いだした(Figure 3)。固溶体型錯体 **1** では $P_{go} = 2.5$ kPa、単位格子あたり MeOH 3 分子の吸着が確認され、Zn 錯体と同様の吸着挙動であり、錯体内部における金属イオンの割合を変化させたところ吸着挙動の変化が観測された。それに対し相分離型錯体 **2** では単位格子あたり MeOH 2.5 分子の吸着が確認され、2 つの親錯体や、固溶体型錯体よりも高い吸着開始圧($P_{go} = 3.71$ kPa)、および急峻な立ち上がりを示した。また金属イオンの割合依存性について検討したところ、吸着挙動の顕著な違いは観測されなかった。このことは 2 種類の秩序化した構造ドメインが一つの結晶相中に含まれることにより、全体の構造柔軟性の協同的効果が発現し、構造の速度論的安定性に影響を与えることを示唆する。熱的、分光学的側面からも検討を行ったので、当日併せて報告を行う。

参考文献

[1] (a) T. Fukushima, S. Horike, S. Kitagawa *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 4820, (b) 第 4 回分子科学討論会 4P052

謝辞 TEM-EDX 測定において、京大 iCeMS の磯田正二客員教授、辻本将彦博士、小林浩和博士にお世話になりましたので、この場を借りて感謝申し上げます。

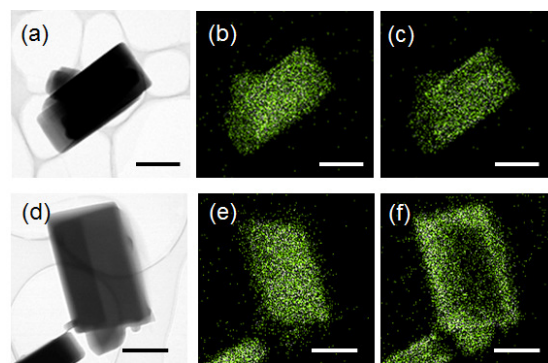


Figure 2. STEM-EDX analysis of **1** and **2**. (a) TEM-images, (b) Zn-K α and (c) Mn-K α elemental mapping for **1**. (d) TEM-images, (e) Zn-K α and (f) Mn-K α elemental mapping for **2**.

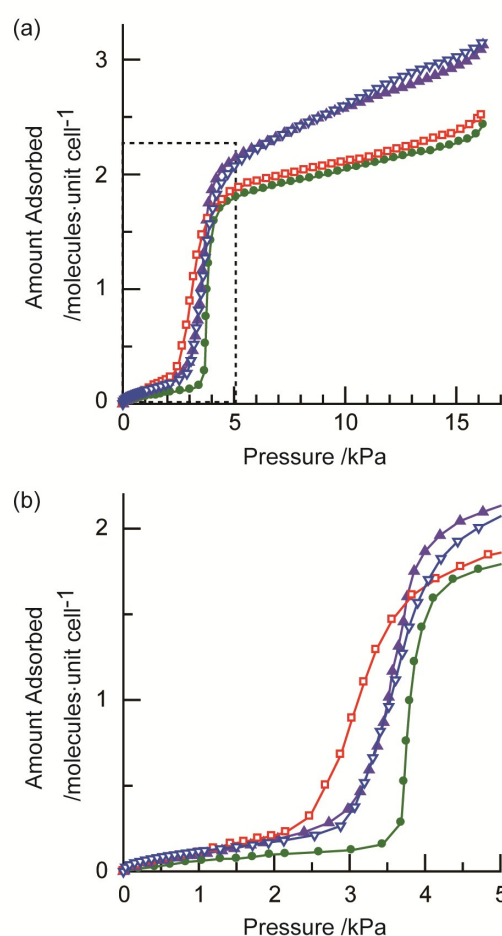


Figure 3. (a) Adsorption isotherms of MeOH at 298K for Zn complex (∇), Mn complex (\square), **1** (\blacktriangle) and **2** (\bullet). (b) expansion of low pressure region of (a) from 0 to 5 kPa