

アルカリ土類金属イオンを含んだ多孔性軽金属錯体の合成とその性質

(北大院環境科学¹・電子科学研究所²) 水谷純也¹・高橋由紀子²
野呂真一郎^{1,2}・久保和也^{1,2}・中村貴義^{1,2}

【緒言】

近年、金属イオンと有機架橋配位子を溶液中で反応させることによって得られる高分子型金属錯体を用いた新規多孔性材料の研究が活発に行われている。多様な配位数・配位構造を持つ金属イオンと、精密化学的修飾が可能な有機架橋配位子を合理的に組み合わせることにより、様々な形状・大きさの細孔を金属錯体骨格中に導入することができる。また、骨格中に含まれる原子のほとんどが細孔表面に露出しているため、比表面積の非常に高い多孔体が合成できる。さらに、配位結合や水素結合、 $\pi-\pi$ 相互作用などにより組み上がった金属錯体は他の多孔体（ゼオライト、活性炭）では見られない構造柔軟性を持つ。これらの性質を生かすことによって、様々な分子の大量貯蔵・高選択的分離が可能となる。これまで金属錯体の構成成分の1つとして重金属イオンが頻繁に利用されてきたが、軽量かつ地球上に豊富に存在する軽金属イオンで代替することができる。そこで本研究ではアルカリ土類金属イオンを含む新規多孔性軽金属錯体 $[\text{Ca}(1,4\text{-bdc})(\text{DMF})]_n$ (1·DMF, $1,4\text{-bdc}^{2-}$ = 1,4-benzenedicarboxylate (図1), DMF = dimethylformamide) の作製を行い、その結晶構造を単結晶 X 線構造解析により明らかにしたので報告する。

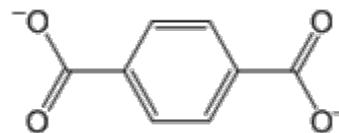


図 1. $1,4\text{-bdc}^{2-}$ の分子構

【結果と考察】

1·DMFは、Hubberstey, Schröderらによって過去に報告されているSr金属錯体 $[\text{Sr}(1,4\text{-bdc})(\text{DMF})]_n$ (2·DMF) と同型の結晶であった^[1]。そこで1·DMFと2·DMFの結晶構造を詳細に比較するために、1·DMFと同様の条件で2·DMFの単結晶 X 線構造解析も行った。1·DMFのCa(II)イオン周りの配位構造を図2(a)に示す。Ca(II)イオンは歪んだsquare antiprism型8配位構造をとり、5つのカルボキシレートおよび1つのDMF分子が配位していた。一方で有機架橋配位子 $1,4\text{-bdc}^{2-}$ に着目すると、1つの $1,4\text{-bdc}^{2-}$ は5つのCa(II)イオンに配位していた。また、Ca(II)イオン同士はカルボキシレートによって連結され、図2(b)のようなzigzag型1次元鎖を形成していた。次に、1·DMFの集積構造を見てみると、 $1,4\text{-bdc}^{2-}$ がCa(II)イオンの1次元鎖を架橋することによりc軸方向に1辺が約6.4 Åの三角形型の1次元細孔を有する3次元多孔性骨格が形成されていた(図2(c))。その細孔中には、Ca(II)イオンに配位したDMF分子が位置していた。1·DMFと2·DMFの構造を比較してみると、Sr(II)イオンよりもCa(II)イオンのほうがイオン半径が小さいため、1·DMFの金属-酸素間距離は2·DMFよりも短く、またPLATONプログラムにより計

算された**1**の空隙率 (42.1 %) は**2** (43.3 %) よりもわずかに小さくなっていました。一方で、Ca(II)イオンはSr(II)イオンよりも軽いため、**1**の密度 ($1.120 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) は**2** ($1.307 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) よりも小さかった。空隙率および密度の値から、重量当たりの細孔体積を計算するとそれぞれ0.38 (**1**) 及び0.33 $\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ (**2**) となった。すなわち、本結果はSr(II)イオンをCa(II)イオンで置換することにより多孔性骨格の軽量化に成功したことを示している。

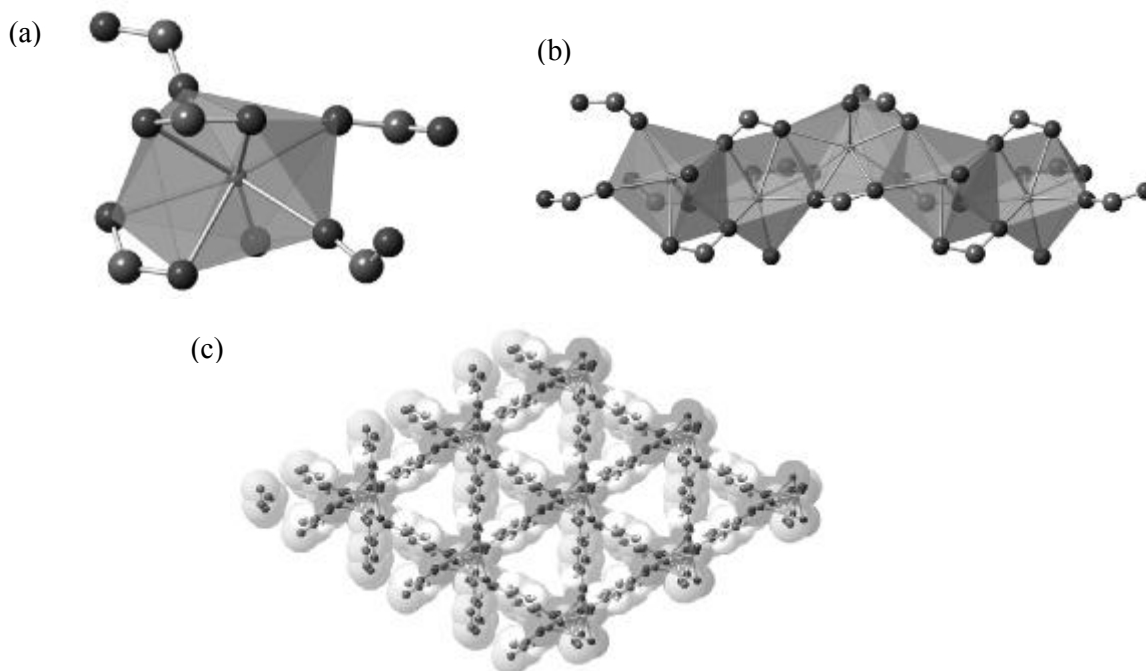


図 2. **1**·DMFの結晶構造。(a) Ca(II)イオン周りの配位構造。(b) zigzag 型 1次元鎖構造。(c) *c* 軸方向からみた3次元多孔性構造 (DMF 分子は省略)。

1·DMFと**2**·DMFの金属イオンに配位しているDMF分子を3次元多孔性骨格を保持したまま取り除くことができれば、金属イオンの配位サイトが露出した空の1次元細孔を作り出すことができ、興味ある吸着特性を示す可能性がある。しかしながら、過去に報告された**2**·DMFは混合物として得られたため、そのバルク特性に関しては未検討であった。そこで我々は純粋な**2**·DMFの試料を準備し、粉末 X 線回折測定および熱重量分析測定を行った。**2**·DMFの粉末 X 線回折パターンおよび単結晶構造解析結果から計算されたシミュレーションパターンは非常によく一致していることから、測定に用いた試料は不純物を含んでいないことが示唆された。また、熱重量分析測定を行ったところ、270度から370度の範囲で約22.2%の重量減少が観測された。この重量減少は、配位DMFの脱離に対応していることが明らかとなった (計算値: 22.5%)。

2·DMF中に存在するDMFの除去および**1**·DMFのバルク特性に関する検討結果については当日報告する。

[1] Williams, C. A.; Blake, A. J.; Wilson, C.; Hubberstey, P.; Schröder, M. *Cryst. Growth & Des.* **2008**, *8*, 911-922.