

3C10

気体分子を吸蔵した配位高分子型遷移金属錯体およびランタノイド錯体の物性
(北大院・総合化学¹, 北大院・理²) ○村松 直樹¹, 景山 義之², 丸田 悟朗², 武田 定²

【序】多くの配位高分子型金属錯体が気体分子を吸蔵することが知られている。当研究室では、これらの分子吸蔵錯体について研究を行ってきた。しかし、分子の吸蔵状態に関する研究は少なく、明らかになっていない部分が多く残されている。我々は、吸蔵状態を明らかにすると共に、分子吸蔵錯体の種々の物性を明らかにすることを目的としている。

近年、open metal site と呼ばれる、配位的に不飽和な金属サイトが気体の吸蔵に関与しているという報告がなされている。我々はこの点に着目し、配位水を脱離させることで open metal site が形成される $(P/M)\text{-}\{\text{Co}(o_1, o'_1)\text{-}\mu\text{-bpdc}(\text{H}_2\text{O})_2\}_n$ ¹ および $(P/M)\text{-}\{\text{Ni}(o_1, o'_1)\text{-}\mu\text{-bpdc}(\text{H}_2\text{O})_2\}_n$ ¹ (bpdc: 2,2'-bipyridine-4,4'-dicarboxylate) に対して気体の吸蔵を試みた。このほか、1,3,5-ベンゼントリカルボン酸を配位子とする $\text{Ln}(\text{BTC})(\text{H}_2\text{O})(\text{DMF})_{1,1}$ ² (Ln = Y; Dy; Er; BTC = 1,3,5-benzenetricarboxylate; DMF = *N,N*-dimethylformamide) を合成し、気体吸蔵実験を行った。

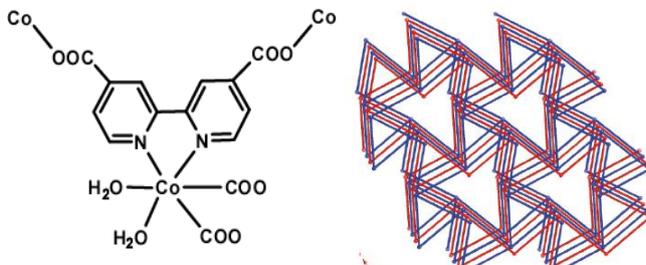


Fig.1 $(P/M)\text{-}\{\text{Co}(o_1, o'_1)\text{-}\mu\text{-bpdc}(\text{H}_2\text{O})_2\}_n$

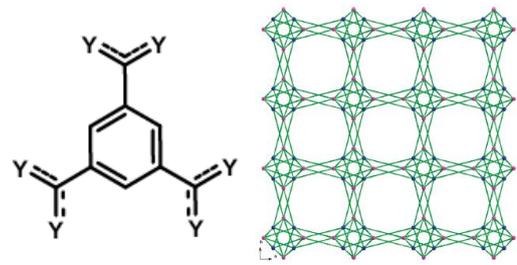


Fig.2 $\text{Y}(\text{BTC})(\text{H}_2\text{O})(\text{DMF})_{1,1}$

【実験】包接溶媒及び配位水の脱離を確認するために、TG/DTA 測定を行った。また、脱離に伴う結晶の構造変化の有無を XRD 測定によって確認した。気体吸蔵実験は、研究室で構築した高圧下(10気圧付近)まで測定可能な装置を用いた。吸蔵量に関しては、気体の状態方程式を用いて計算した。Co 及び Ni 錯体に関しては、気体吸蔵後の物性評価を行うために、SQUID を用いた磁化率測定及び FT-IR 測定を行った。

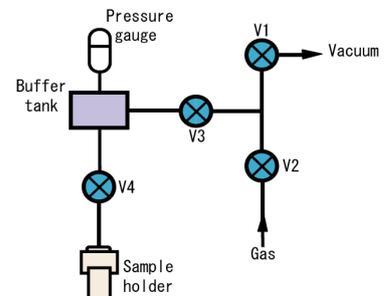


Fig.3 構築した装置

【結果】Co および Ni 錯体の配位水は、加熱によって脱離させることができた。また XRD より、これらの錯体の結晶構造は大きく変化していないことを確認した。吸蔵実験を行った結果、Co および Ni 錯体は、水素・窒素・二酸化炭素・エチレンなどは吸蔵しない

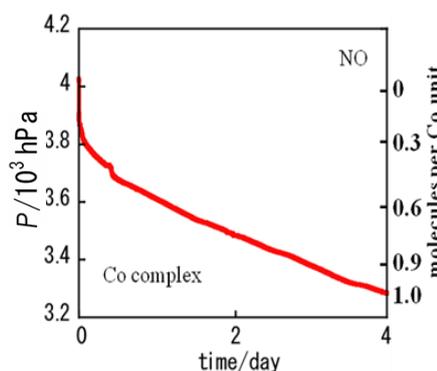


Fig.4 NO 吸蔵実験(Co 錯体)

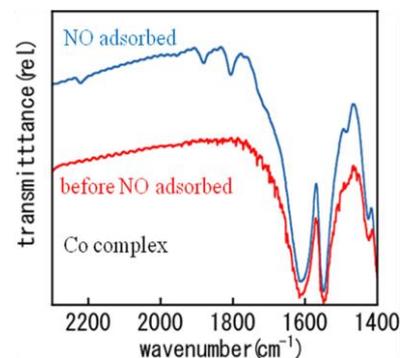


Fig.5 FT-IR(Co 錯体)

一方、室温で一酸化窒素を吸蔵することを見出した。吸着速度は遅く、 $p(\text{NO}) = 4000 \text{ hPa}$ で一酸化窒素を装置に導入し 4 日間静置したが、どちらの錯体も吸着平衡には達しなかった。4 日間静置した場合の吸蔵量は、Co イオン 1 つあたり 1.0 mol 、Ni イオン 1 つあたり 1.5 mol であった。吸蔵後の物性評価を行うために、XRD、TG/DTA、FT-IR 測定を行ったところ、最も顕著に吸蔵前後の変化が表れていたのは IR であり、2 つの錯体共に 1800 cm^{-1} 前後に一酸化窒素由来と考えられる新たなシグナルが観測された。また、SQUID を用いた磁化率測定の結果から、Co 及び Ni 錯体に関しては、一酸化窒素の吸蔵によって磁化率が減少することがわかり、金属イオンと一酸化窒素が電子的な相互作用をしていることが明確になった。機構としては、(Fig.4(中・右))に示す、交換相互作用(model①)または、電子移動(model②)を推定している。

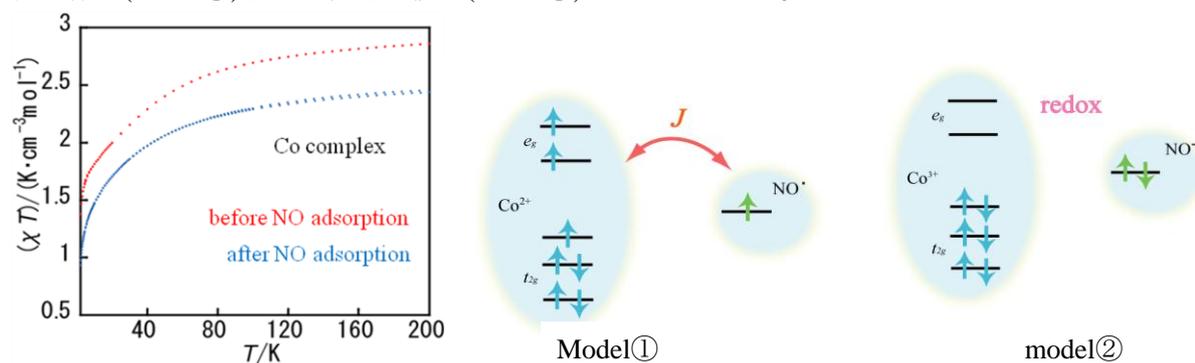


Fig.6 χ T-T プロット(Co 錯体)

$\text{Ln}(\text{BTC})(\text{H}_2\text{O})(\text{DMF})_{1.1}$ 錯体に関しては、耐圧ガラスチューブを用いて合成を行った。合成した錯体は、水を溶媒として加熱することで、別の構造未知の錯体へと変化することが明らかとなった。この構造未知の錯体は、テフロン容器を用いて水熱合成法で Ln 錯体を合成した場合に副生成物として析出する。今回の我々の合成法では、目的の錯体のみを選択的に高収率で合成することができた。配位水及び包接溶媒である DMF は、加熱することで脱離させることができた。また、XRD 測定より、この脱離に伴った構造変化は確認されなかった。

気体吸蔵実験に関しては、 $\text{Ln}(\text{BTC})(\text{H}_2\text{O})$ (Ln = Y; Dy; Er) の 3 種類の錯体に対して、 H_2 , CO_2 の吸蔵を試みた。吸蔵量は、He を吸蔵しないと考える場合を基準として計算している。右図のように、 $\text{H}_2 \cdot \text{CO}_2$ 共に、圧力を上げていくことで、吸蔵量が増加した。今後は、固体重水素核 NMR を行い、吸蔵されている水素分子の挙動を調べていく予定である。

$\text{Ln}(\text{BTC})$ (Ln = Tb; Yb) に関しても同様の実験を行い、結果は当日報告する。

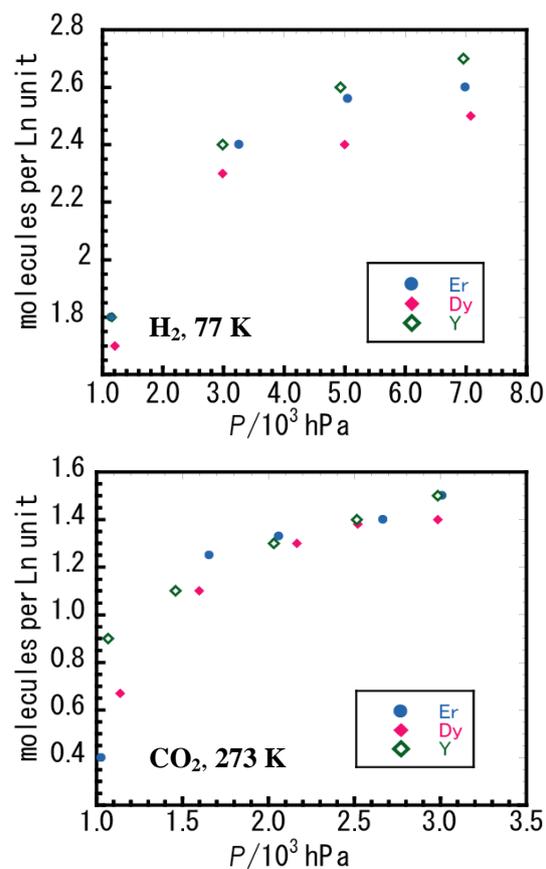


Fig.7 気体吸蔵実験(Ln 錯体)