

3P044

固溶体型配位高分子 $\text{Al}(\text{OH})(\text{bdc-NH}_2)_x(\text{bdc-OH})_{1-x}$
($\text{bdc} = 1,4\text{-benzenedicarboxylate}$) の配位子比に依存した
プロトン伝導特性

(京大院理¹・JST-CREST²) ○白井佑季¹、山田鉄兵¹、北川宏^{1,2}

【序】金属イオンと架橋配位子の自己集積により構築される配位高分子は、規則的なナノ細孔の存在が大きな特徴であり、この細孔を用いて選択的ゲスト分子吸着や、イオン伝導性など興味深い物性を示すことが報告されている。また架橋配位子の高い分子設計性により、細孔表面の性質を容易に制御できることから、配位高分子は近年応用が期待されている物質である。配位高分子の一つである $\text{Al}(\text{OH})(\text{bdc-R})$ ($\text{bdc} = 1,4\text{-benzenedicarboxylate}$) (Fig. 1) は、様々なテレフタル酸誘導体において一次元細孔を有する同形構造をとり、一般に MIL-53(Al)-R (R : 官能基) と呼ばれ、プロトン伝導性を示すことが報告されている。プロトン伝導には、分子と水素結合したプロトンが、分子回転と結合交替により受け渡されていく Grotthuss 機構と、分子ごと移動していく Vehicle 機構の2つの伝導機構があるが、どちらもプロトン授受の共役系 ($\text{AH}^+ + \text{B} \rightleftharpoons \text{A} + \text{BH}^+$) が必要である。そこで、 $\text{R} = -\text{NH}_2, -\text{OH}$ の2種類の配位子を使用して固溶体型の $\text{Al}(\text{OH})(\text{bdc-NH}_2)_x(\text{bdc-OH})_{1-x}$ ($0 \leq x \leq 1$) を合成し、官能基間で新たにその共役系を構築して ($-\text{NH}_2 + -\text{OH} \rightleftharpoons -\text{NH}_3^+ + -\text{O}^-$)、得られた固溶体のプロトン伝導特性を評価した。

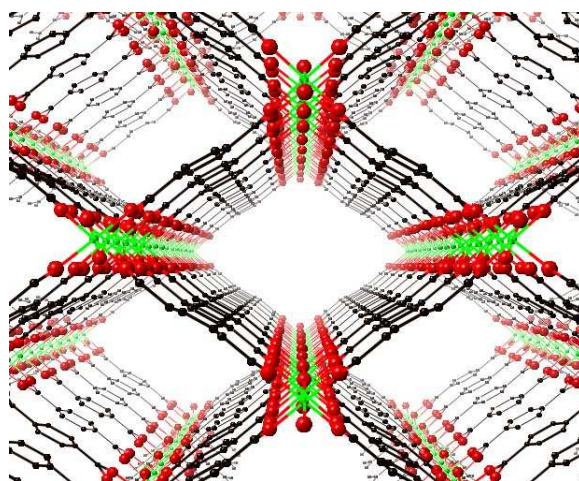
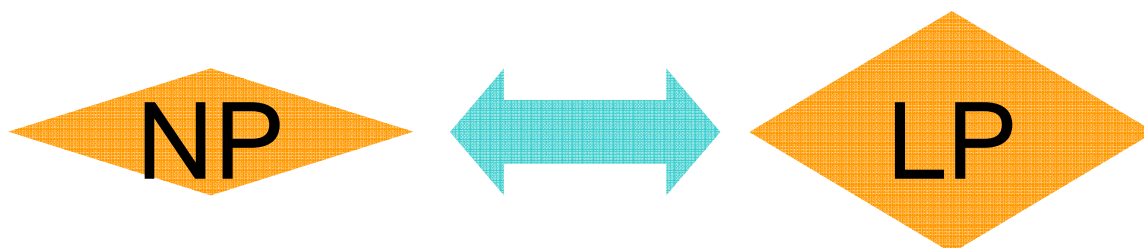


Fig. 1 MIL-53(Al)の構造¹

【実験】固溶体型 MIL-53(Al)は、配位子の割合を変えて水熱合成法で合成した。得られた配位高分子中の配位子の混合比は、元素分析より見積もり、構造の確認に粉末X線回折解析を行った。粉末X線回折解析については、高湿度下での構造を調べるた



めに、得られた配位高分子をイオン交換水に懸濁させ、キャピラリーに封じて SPring-8 の BL02B2 にて測定を行った。また水分子の吸着量を調べるために吸着組成等温線測定を行い、交流インピーダンス法によりプロトン伝導度を測定した。

【結果と考察】元素分析の C / N 比より見積もった配位子の混合比 x は、仕込み比と比べて 0.1 ~ 0.2 ほど小さかった。MIL-53(Al)-NH₂ は水熱合成法でしか合成できないが、MIL-53(Al)-OH は還流により常圧でも合成できる。従って、この結果は bdc-NH₂ より bdc-OH の方が配位しやすいと考えられる。また粉末 X 線回折パターン (Fig. 2 上) より、 $0 \leq x \leq 1$ の全範囲で MIL-53(Al) と同形構造であることがわかった。さらに水分子吸着組成等温線の結果から、高湿度では $0 \leq x \leq 0.4$ の範囲で Narrow Pore (NP) 相から Large Pore (LP) 相へと構造変化することがわかった。そこで高湿度下での粉末 X 線回折測定を行った。全ての組成で NP-LP の混合相はみられず、単一相であることから、固溶体型の配位高分子が合成できたことが明らかとなった。(Fig. 3 下) また、プロトン伝導度も、配位子比に依存する振る舞いを示した。

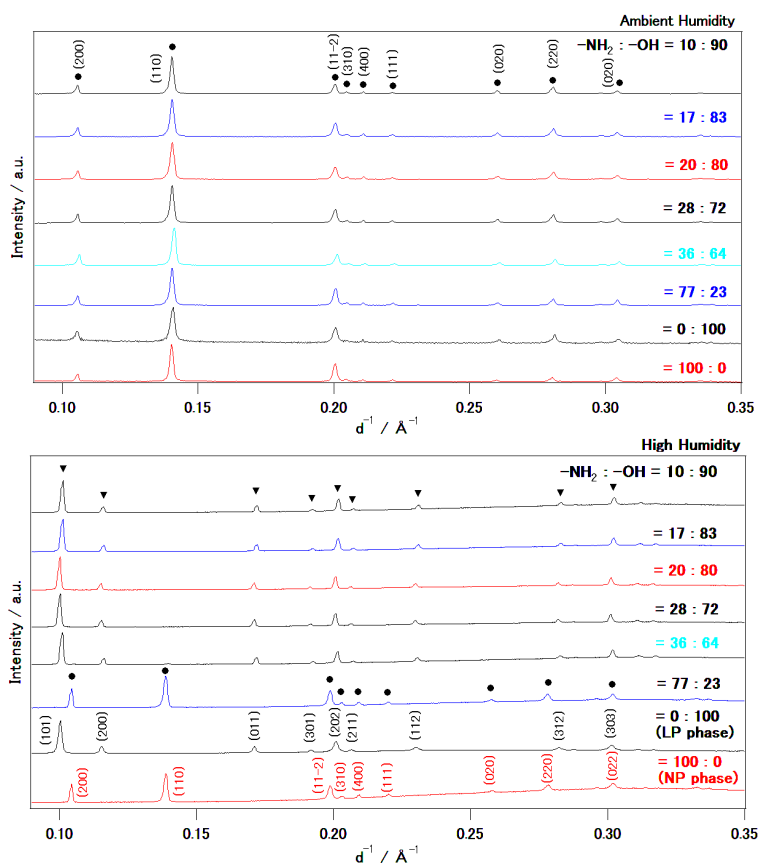


Fig. 2 粉末 X 線回折パターン

上：大気解放下

下：高湿度下

【Reference】 1. G. Férey et al., *Chem. Eur. J.* 2004, 10, 1373