

1P-031

レドックス活性な鉄(II)多孔性配位高分子の細孔機能評価 (京大院工¹、JST-さきがけ²、京大 iCeMS³、JST-ERATO⁴)

杉本雅行¹、堀毛悟史^{1,2}、北川進^{1,3,4}

Study on adsorption properties of redox-active

Fe(II) porous coordination polymers

(Kyoto univ.¹, JST-PRESTO², iCeMS³, JST-ERATO⁴)

Masayuki Sugimoto¹, Satoshi Horike^{1,2}, Susumu Kitagawa^{1,3,4}

【緒言】

金属イオンと有機配位子から組み上がる多孔性配位高分子(Porous Coordination Polymer, PCP)は、規則性細孔を有しており、吸着や分離、伝導など様々な機能がこれまでに報告されてきた。しかし構造内部の金属イオンのレドックス挙動を可逆的に制御し、機能発現につなげた例は極めて限られている。これは容易に酸化数が変化する金属イオンは水や酸素などとの反応性が高く、多孔性構造に組み込むことが難しいためである。

本研究では PCP の合成パラメータを嫌気下条件で最適化することで、鉄(II)を中心金属とした可逆的にレドックスを起こす PCP の合成に成功し、ゲスト分子の還元能及び電子伝導能を見出したので報告する。

【実験】

FeCl₂, isophthalic acid(H₂ipa), 4,4'-bipyridyl (bpy)をDMF中、Ar雰囲気下、423 K水熱条件下において加熱することにより錯体[Fe^{II}(ipa)(bpy)]_n GUEST(1 GUEST)を合成した(図1a)。加熱真空引きにより1 GUESTから合成溶媒を取り除き(1)、昇華法によるヨウ素導入を行った(1 I)。続いて1 I中の鉄、ヨウ素の酸化状態の同定を各種分光測定により行い、交流インピーダンス法による伝導度測定を行った。

【結果・考察】

単結晶X線構造解析より1 GUESTは二種類の配位子からなるレイヤー構造が相互嵌合した細孔構造を有していることが確認された。加熱真空引きにより合成溶媒を取り除いた1に対し二酸化炭素吸着測定を行い、マイクロ孔を有していることを確認した。次にアクセプター分子であるヨウ素吸着を行ったところ鉄1原子に対しヨウ素2.5原子が吸着されることが熱重量分析より明らかとなった(図1b, 1 I)。また、同様の骨格構造を持つ亜鉛の化合物ではヨウ素の吸着は起こらなかった。ヨウ素吸着前後における⁵⁷Feメスバウアー測定から1を構成する鉄イオンは全て鉄(II)イオン高スピンであったのに対し、1 Iでは鉄(II)イオン高スピン及び鉄(III)イオン高スピンが1:1で存在するという結果が得られた(図2)。これは鉄(II)イオンが持つドナー性に起因し、吸着過程においてアクセプター分子であるヨウ素

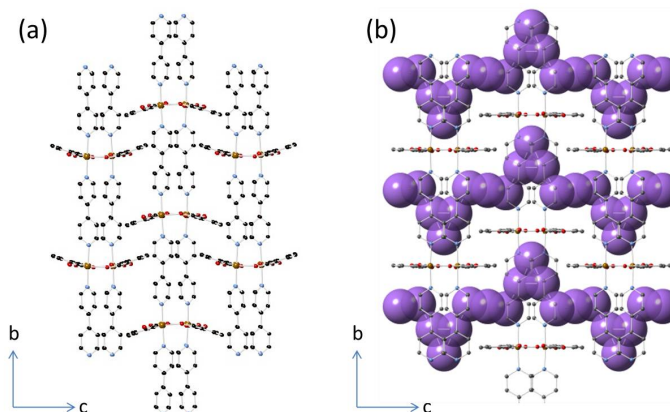


図1 : (a)1 GUEST, (b)1 I の結晶構造

へ配位子であるbpyを介して電子移動が起こったためであると考えられる。このホスト-ゲスト間の電子移動について更に詳細に検討するために**1**と**I**のラマン分光測定、単結晶X線構造解析を行った。その結果、細孔内に取り込まれたヨウ素は主としてI₅がディスオーダーした状態で存在しており、**1**と**I**は組成式

$[\text{Fe}^{\text{II}}_{0.5}\text{Fe}^{\text{III}}_{0.5}(\text{ipa})(\text{bpy})](\text{I}_5)_{0.5}$ で表されることが示された。ホスト錯体である**1**はヨウ素のI₅のV字型構造に対応し、柔軟に構造変化を起こし、一次元細孔を形成している。また、このレドックス反応は可逆的であり、**1**と**I**を加熱真空引きすることにより細孔内の全てのヨウ素を取り除くことができ、それに伴い鉄イオンは全て鉄(II)高スピンへと戻る。

一方、一次元細孔内にアニオン種として高密度に捕捉されたヨウ素の電子特性に興味を持たれるため交流インピーダンス法による伝導度測定を行った。**1**のみでは絶縁体である一方、**1**と**I**は373 Kにおいて $5.5 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ の伝導度を示した(図3)。ヨウ素導入量を制御したサンプルに対して同様に伝導度測定を行ったところ、細孔内に捕捉されたヨウ素の量が増加するにつれ伝導度の上昇が見られた。これはホスト錯体により還元されたポリヨウ化物イオンが一次元細孔内で密に集積することにより、物理的な拡散に加えイオンの再配列が促進されることで電子のホッピングが起こりGrotthuss型の電子移動機構が発現したためであると現在考えている。

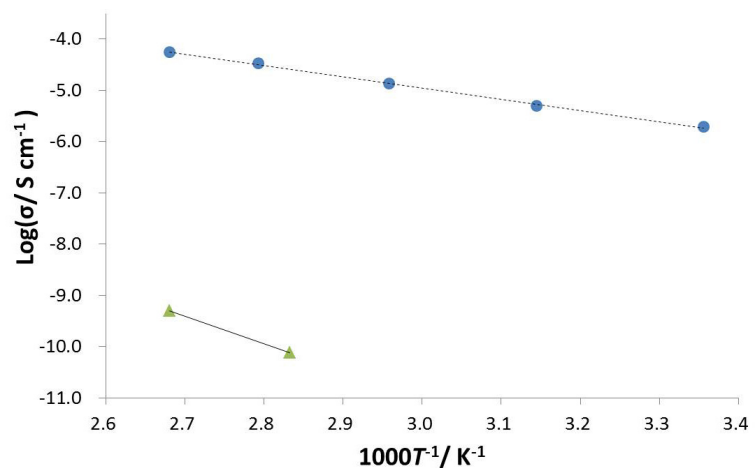


図3: **1**及び**1**と**I**の伝導度測定結果

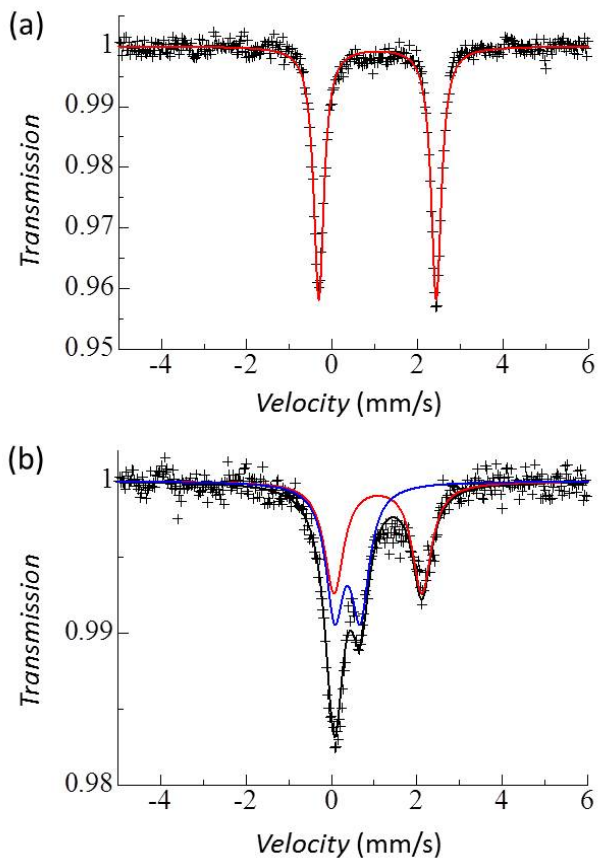


図2: (a)**1**、(b)**1**と**I**の290 Kにおける⁵⁷Feメスバウアースペクトル

謝辞 ⁵⁷Feメスバウアー測定において、京大原子炉の瀬戸誠教授、北尾真司准教授に大変お世話になりました。この場を借りてお礼申し上げます。