

2P061

メタンスルホン酸アニオンを含む 4,4'-ビピリジン架橋型金属錯体の合成と吸着特性

(北大院環境科学¹, 北大電子研², JST さきがけ³)

石橋秀規¹, 野呂真一郎^{1,2,3}, 久保和也^{1,2}, 中村貴義^{1,2}

Synthesis and Gas Adsorption Properties of 4,4'-Bipyridine-Bridged Metal Complexes with Methanesulfonate Anions

(Graduate School of Environmental Science, Hokkaido Univ.¹; Research Institute for Electronic Science,
Hokkaido Univ.²; PRESTO, JST³)

Hidenori Ishibashi¹, Shin-ichiro Noro^{1,2,3}, Kazuya Kubo^{1,2}, Takayoshi Nakamura^{1,2}

【序】これまで、ゼオライトや活性炭など様々な多孔性材料が生み出されたが、構造設計性・多様性に乏しいため精密に吸着挙動を制御する材料としては不向きであった。そこで、近年注目を浴びている材料が多孔性金属錯体である。多孔性金属錯体は、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で、高い構造設計性および多様性を持ち、比較的温和な条件で合成が可能である。また、金属錯体固有の性質である構造柔軟性を利用して、ゲート吸着特性など新規な機能発現が期待できる。多孔性金属錯体合成には、アニオン性のカルボキシレート系配位子か中性のピリジン系配位子を使用するのが一般的であるが、当研究室では吸着特性を精密に制御することを目的に、無機アニオン分子が単座配位した中性ピリジン系配位子架橋型金属錯体に注目している。単座配位した無機アニオン分子は金属と架橋配位子から組み上がる高分子構造を保持した状態で置換可能であることから、無機アニオンの種類や置換度により吸着特性の精密制御が可能となる。これまで、 $[\text{Cu}(\text{PF}_6)_2(4,4'\text{-bpy})_2]_n$ (4,4'-bpy = 4,4'-bipyridine, Fig. 1) の組成を有する2次元金属錯体を合成し、既知の誘導体 $[\text{Cu}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2(4,4'\text{-bpy})_2]_n$ ^[1]と吸着特性を比較した結果、無機アニオン分子の違いにより構造柔軟性が変化することを報告してきた^[2]。本研究では無機アニオン分子の効果をさらに詳しく調べることを目的に、メタンスルホネートアニオン CH_3SO_3^- を有する4,4'-ビピリジン架橋型金属錯体 $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2(4,4'\text{-bpy})_2]_n$ (**1**) と $[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2(4,4'\text{-bpy})_2]_n$ (**2**) を合成し、その構造および吸着特性について比較・検討したので報告する。

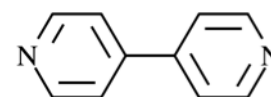


Fig. 1 4,4'-bipyridine
の分子構造

【実験】

はじめに目的金属錯体の原料である $\text{M}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Ni}$) の合成を行った^[3]。メタンスルホン酸 $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ と Cu_2O または Ni を水中で 100°C 、3時間加熱後、濾過した。濾液を濃縮し、自然蒸発することで原料を得た。次に、 $\text{M}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Ni}$) と 4,4'-bpy を MeOH 中で室温、10分間混合後、濾過・真空乾燥することで、目的金属錯体 **1** と **2** を得た。構造の確認は粉末 X 線回折測定、IR、元素分析にて行った。CO₂ 吸着測定は 195K で行った。

【結果と考察】

Table 1 に錯体 **1**, **2** の元素分析の結果を示す。実測値は $\{[M(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2(4,4'\text{-bpy})_2] \cdot x\text{H}_2\text{O}\}_n$ ($M = \text{Cu}$, $x = 3.3$, $M = \text{Ni}$, $x = 2.8$) の計算値と近い値を示した。Fig. 2 に **1** 及び $[\text{Cu}(\text{A})_2(4,4'\text{-bpy})_2]_n$ ($\text{A} = \text{PF}_6^-$ or CF_3SO_3^-) の 195K における CO_2 吸脱着等温線を示す。すべての金属錯体で 2 段階の吸着過程が観測された。低相対圧側での 1 段階目の吸着は金属錯体骨格中に形成されたマイクロ孔への吸着、高相対圧側での 2 段階目の吸着は吸脱着

ヒステリシスがあることから構造転移を伴ったゲート吸着であると考えられる。興味深いことに、2 段階目の吸着開始圧力は $\text{A} = \text{PF}_6^-$ と $\text{A} = \text{CF}_3\text{SO}_3^-$, CH_3SO_3^- で異なっていた。これは、金属錯体の柔軟性に起因するものである。つまり、 $\text{A} = \text{PF}_6^-$ の金属錯体に比べて $\text{A} = \text{CF}_3\text{SO}_3^-$, CH_3SO_3^- の金属錯体はスルホネートの酸素原子を介した分子間水素結合形成により構造柔軟性が低下していることを示している。一方、 $\text{A} = \text{CF}_3\text{SO}_3^-$, CH_3SO_3^- の金属錯体はほぼ同程度の構造柔軟性であることが示唆され、金属錯体の構造柔軟性にはスルホネートアニオンの CF_3 基・ CH_3 基よりも SO_3 基が強く寄与している可能性が高い。以上、元素分析・吸着測定の結果から、今回合成した **1** は $[\text{Cu}(\text{A})_2(4,4'\text{-bpy})_2]_n$ ($\text{A} = \text{PF}_6^-$ or CF_3SO_3^-) に類似の 2 次元構造をとっていると推測される (Fig. 3)。

当日は $[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2(4,4'\text{-bpy})_2]_n$ の吸着測定結果についても発表する予定である。

【参考文献】

- [1] A. Kondo, et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, *133*, 10512-10522. [2] S. Noro, et al., submitted.
 [3] M. Wang, et al., *J. Therm. Anal. Cal.*, **2009**, *98*, 801-806.

Table 1 元素分析結果

	Calc. (%)	Found (%)
1 $\supset 3.3\text{H}_2\text{O}$	C 42.26	41.54
	H 4.61	4.38
	N 8.96	8.81
2 $\supset 2.8\text{H}_2\text{O}$	C 43.22	43.20
	H 4.54	4.48
	N 9.16	9.15

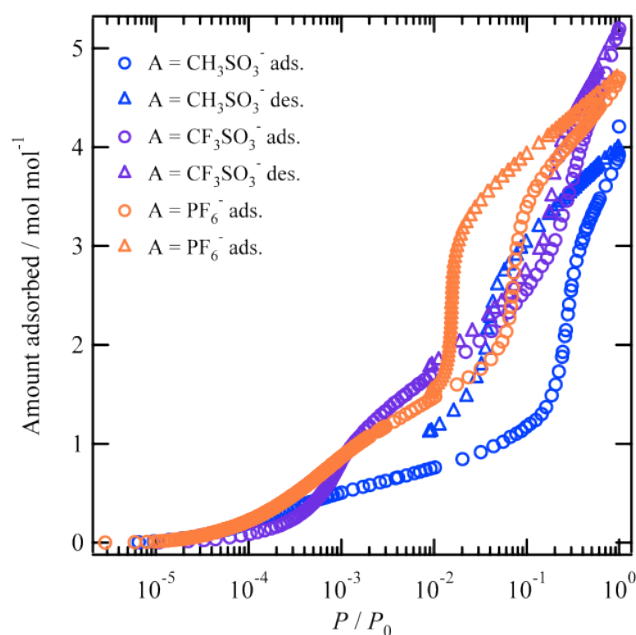


Fig. 2 195K における CO_2 吸脱着等温線

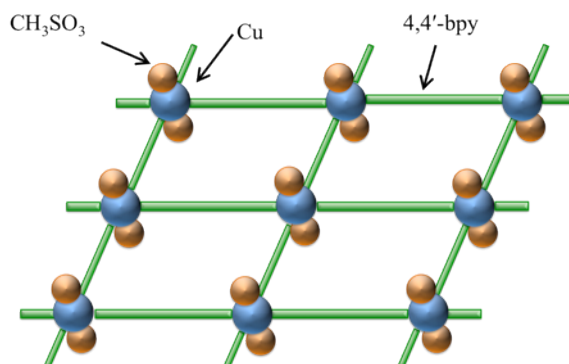


Fig. 3 錯体 **1** の推定構造