

4B04

配位高分子 [Cu(mtpm)]X₂ の電気化学特性と イオン取り込み挙動

(京大院理¹、九大院理²、JST-CREST³) 山田 鉄兵¹、重松 明仁^{1,2}、北川 宏^{1,2,3}

Electrochemical property and ion uptake behavior of a porous coordination polymer [Cu(mtpm)]X₂

(Kyoto Univ.¹, Kyushu Univ.², JST-CREST³)

Teppei Yamada¹, Akihito Shigematsu^{1,2}, Hiroshi Kitagawa^{1,2,3}

【序】我々はこれまで、酸点を有する配位高分子を構築し、内部に水分子を導入することで、プロトン伝導性を示す配位高分子を見出してきた。ここで、プロトン伝導性配位高分子のプロトンは遊離可能であると考えられ、プロトンの代わりにカチオンを取り込むことができれば、イオン吸着材料としての用途が期待される。同様にカチオン性の配位高分子骨格の内部にアニオンを取り込むことができれば、アニオン交換材料としての用途が拓けると考えられる。我々はカチオン性骨格を有する[Cu(mtpm)]X₂ (mtpm = テトラキス-(*m*-ピリジルオキシメチレン)メタン、X = カウンターアニオン)に着目し、イオン交換特性および電気化学特性の評価を行った。

【実験】配位子 mtpm は、糖類の一種であるペンタエリトリールをトシル化し、*m*-ヒドロキシピリジンと反応させることで得た。配位高分子[Cu(mtpm)]Cl₂の合成は、mtpm 配位子および塩化銅を H 字菅による拡散により反応させることで行った。単結晶 X 線構造解析により図 1 の構造を得た。

同様に mtpm と *p*-トルエンスルホン酸銅から[Cu(mtpm)](tosyl)₂ を得た。

イオン交換能の評価は[Cu(mtpm)]Cl₂の粉末を種々の電解質水溶液中で攪拌し、濾過・洗浄することで行った。イオン交換後に元素分析を行うことで、イオン交換量を評価した。

得られた配位高分子をグラッシーカーボン電極上に塗布して作用極とし、銀/塩化銀電極を参照極としてサイ

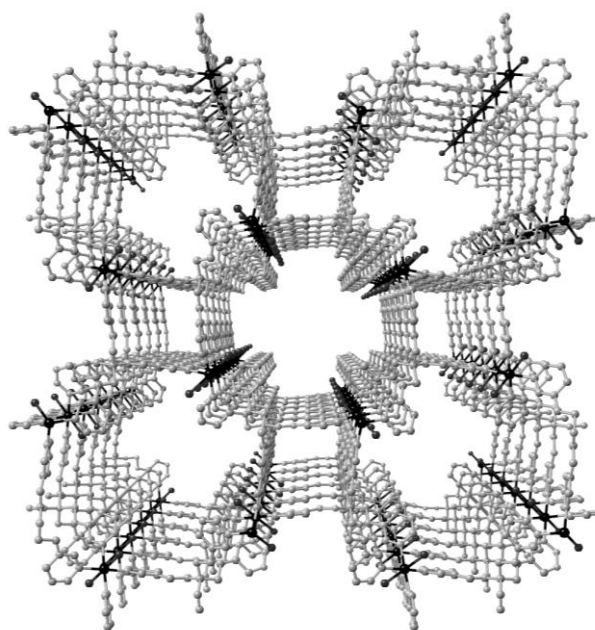


図 1 [Cu(mtpm)]Cl₂ の結晶構造 (*c* 軸方向)。
黒は銅イオンを表す。

クリックボルタンメトリー法により種々の電解質水溶液中での電気化学特性を評価した。

【結果と考察】単結晶 X 線構造解析により得られた構造を図 1 に示す。 $[\text{Cu}(\text{mtpm})]\text{Cl}_2$ は c 軸方向に、大きさの異なる 2 種類の一次元細孔を有し、小さい方は 2 つの配位子と 2 つの銅イオンからなる四角形構造、大きい方は 4 つの配位子と 4 つの銅イオンからなる八角形構造の細孔を有していることが分かる。また銅イオンには 4 つのピリジンと 2 つの塩化物イオンが配位しており、八面体六配位構造を取っていることが分かった。この構造は、ESR スペクトルの g 値からの見積もりや、EXAFS による解析結果とも一致する。

$[\text{Cu}(\text{mtpm})]\text{X}_2$ は、イオン交換を行うとほとんどのイオン種を取り込んだが、テトラフェニルホウ酸イオン (BPh_4^-) は取り込まず、サイズもしくは極性によりイオン種を排除している可能性が示唆された (図 2)。

さらに $[\text{Cu}(\text{mtpm})]\text{X}_2$ の電気化学特性をサイクリックボルタンメトリー法により評価したところ (図 3)、銀塩か銀電極基準で 0.3 V 付近から銅の還元波に帰属されるピークが見られたが、アニオン種により還元電位が大きくシフトした。さらに、 BPh_4^- に対しては還元ピークが消失した。これはアニオンが細孔内の銅イオン付近に存在するためと考えられる。

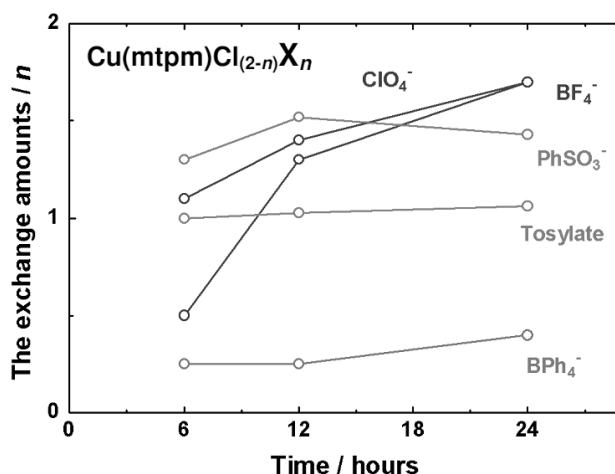


図 2 $[\text{Cu}(\text{mtpm})]\text{Cl}_2$ のイオン交換能

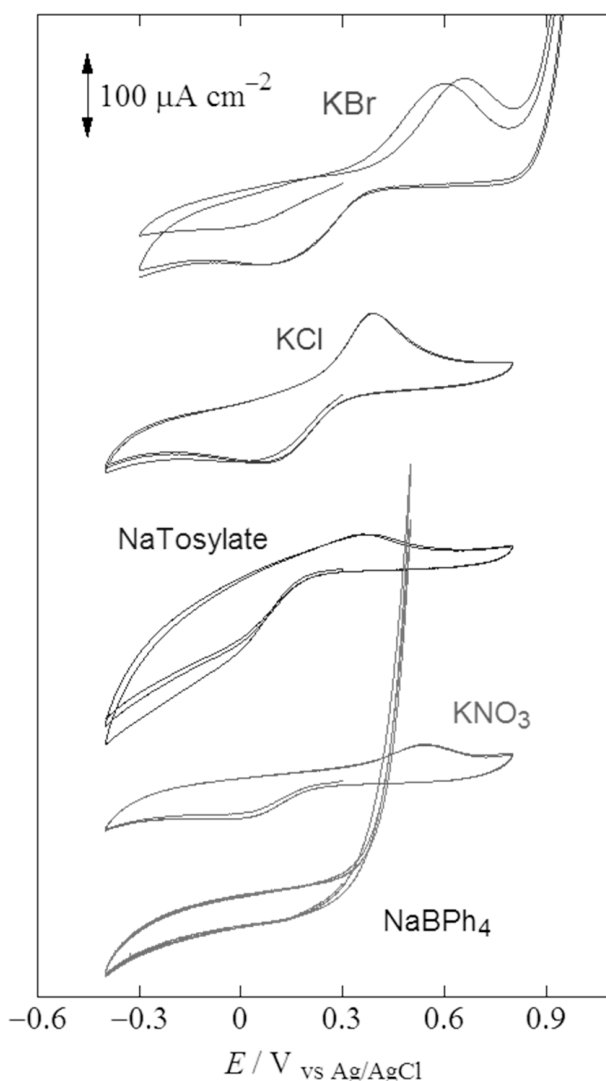


図 3 $[\text{Cu}(\text{mtpm})]\text{X}_2$ の種々の電解質水溶液下におけるサイクリックボルタモグラム