

水素結合性配位高分子における金属イオン置換による 吸着選択性への影響

(九大 I²CNER¹, 京大院理², JST-CREST³) 貞清 正彰¹, 山田 鉄兵², 北川 宏^{2,3}

Effects of Central Metal Substitutions on Sorption Selectivity in Hydrogen-Bonding Metal–Organic Frameworks

(I²CNER Kyushu University¹, Kyoto University², JST-CREST³) Masaaki Sadakiyo¹,
Teppei Yamada², Hiroshi Kitagawa^{2,3}

【序論】配位高分子は構造の設計性と多様性に富み、様々な物性発現へのアプローチが可能であることから近年大きな研究領域を形成している。我々はこれまでに、水素結合部位として、1,4-ジアンモニウムブタン (H_2dab : $\{\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2)_4\text{NH}_3\}^{2+}$) を導入した配位高分子 (H_2dab)[$\text{Zn}_2(\text{ox})_3$] $\cdot n\text{H}_2\text{O}$ (**Zn-dab** $\cdot n\text{H}_2\text{O}$) (ox = oxalate) の合成に成功し、この配位高分子が、ヒドロキシ基を有するゲスト分子 (H_2O , MeOH , EtOH) に対して、顕著な吸着選択性を示すことを見出した¹(図 1)。**Zn-dab** $\cdot n\text{H}_2\text{O}$ は細孔内に水素結合ドナー ($-\text{NH}_3^+$) およびアクセプター (ox^{2-}) 部位を同時に併せ持つ化合物であり、X 線構造解析の結果から、吸着時においてゲスト分子のヒドロキシ基と、これらの水素結合部位との間に複数の水素結合が形成されることが明らかとなっている。さらに、ゲスト吸着時には [$\text{Zn}_2(\text{ox})_3$] $^{2-}$ の平面骨格に歪みが生じることも明らかとなっていることから、水素結合の形成と骨格構造の変化が吸着選択性に寄与していることが示唆された。そこで本研究では、骨格構造の変化に対して重要な因子であると考えられる配位中心金属イオンを置換した、同系構造を有する化合物を合成することにより、それらが吸着選択性に及ぼす影響について明らかにすることを目的とした。

【実験】中心金属イオンを置換した (H_2dab)[$\text{M}_2(\text{ox})_3$] $\cdot n\text{H}_2\text{O}$ (**M-dab** $\cdot n\text{H}_2\text{O}$) ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mg}$) を、**Zn-dab** と同様に、 MO または $\text{M}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 、 $\text{H}_2\text{ox} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、および水を原料として、水熱合成法により 130 °C で合成した。得られた試料を用いて、単結晶 X 線構造解析、粉末 X 線回折測定を行った。また、吸着選択性について明らかにするために 298K にて H_2O 、 MeOH 、 EtOH 、 MeCN 、 MeCHO (288 K)、 Me_2CO 、 $\text{Me}_2\text{CH}(\text{OH})$ 、 PrOH 、 BuOH 、 N_2 (77 K) の吸着等温線測定を行った。

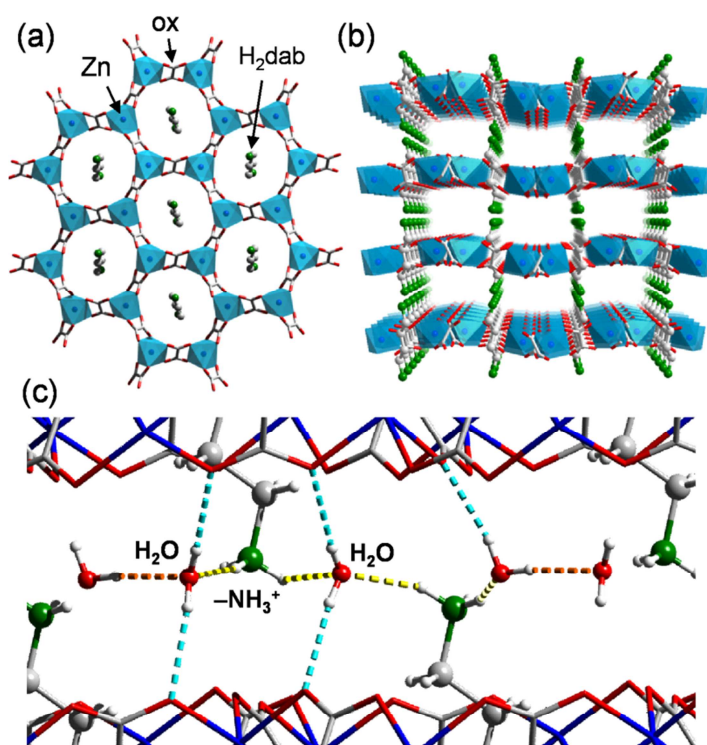


図 1. **Zn-dab** $\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の結晶構造¹ (a) 平面骨格 (b) 積層構造 (c) 層間部分におけるゲスト分子の水素結合

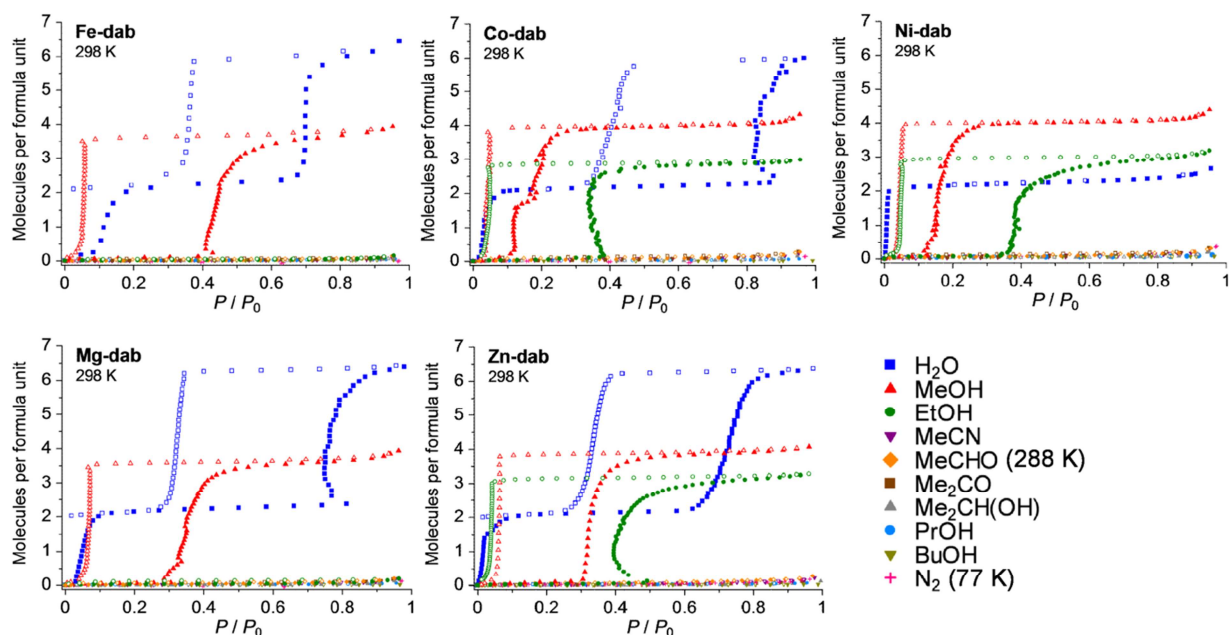


図 2. M-dab (M = Fe, Co, Ni, Mg, Zn¹)の各吸着質に対する吸着等温線

【結果と考察】Fe-dab·6H₂O、Mg-dab·6H₂Oについては単結晶が得られたため、単結晶 X 線構造解析を行った。結晶学的パラメータを表 1 に示す。解析の結果、これらの化合物は Zn-dab·6H₂O とほぼ同一の結晶構造を持ち、[M₂(ox)₃]²⁻からなる二次元平面骨格の構造や、層間部分におけるゲスト分子との水素結合の構造にも、大きな変化は見られなかった。また、粉末 X 線回折測定の結果、Co-dab·6H₂O は Zn-dab·6H₂O とほぼ同一の構造であることがわかった。Ni 化合物では、六水和物に相当する結晶相は観測されなかったが、二水和物に相当する Ni-dab·2H₂O は Zn 化合物の Zn-dab·2H₂O とほぼ同一の構造であることがわかった。吸着等温線測定の結果、Ni-dab、Co-dab は Zn-dab と同様に H₂O、MeOH、EtOH を多量に吸着することが明らかとなった。また、Ni-dab は H₂O を最大で 2 分子しか吸着せず、他の化合物と異なり、六水和物が存在しないことがわかった。一方、Mg-dab、Fe-dab は H₂O、MeOH のみを吸着し、EtOH を吸着しないことから、中心金属イオンの種類が吸着選択性に影響していることが示唆された。ヒドロキシ基を持たない N₂、MeCN、MeCHO、Me₂CO についても測定を行った結果、すべての化合物において、これらは吸着されなかったことから、ヒドロキシ基への選択性が保持されていることがわかった。また、ヒドロキシ基を有するゲスト分子で、EtOH 以上の分子径を有する PrOH、Me₂CH(OH)、BuOH はすべての化合物で吸着されなかったことから、Zn-dab と同様に一定のサイズ依存性も存在することが明らかとなった。当日は詳細な構造と吸着との関連について議論する。

表 1. M-dab·6H₂O の単結晶 X 線構造解析の結果

Sample	T / K	Spacegroup	a / Å	b / Å	c / Å	β / deg	V / Å ³	R ₁
Fe-dab·6H ₂ O	100	P2 ₁ /n	8.2586(9)	15.8638(17)	9.4209(10)	113.1900(10)	1134.5(2)	0.0196
Mg-dab·6H ₂ O	113	P2 ₁ /n	8.292(2)	15.688(4)	9.380(3)	114.8003(11)	1107.6(5)	0.0613
Zn-dab·6H ₂ O ¹	100	P2 ₁ /n	8.3007(8)	15.6603(14)	9.3885(9)	114.5920(10)	1109.7(2)	0.0169

(1) M. Sadakiyo, T. Yamada, H. Kitagawa, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 11050–11053.