

1P027

金属水素化物を用いた配位高分子の合成と評価

(京大院工¹, 京大 iCeMS²)○門田健太郎¹, 堀毛悟史¹, 北川 進^{1,2}

Synthesis and characterization of coordination polymers from metal hydrides

(¹Graduate School of Engineering, Kyoto Univ.; ²iCeMS, Kyoto Univ.) ○Kentarō Kadota¹, Satoshi Horike¹, Susumu Kitagawa^{1,2}

【緒言】

高い熱的、化学的安定性を持つ結晶性材料の多くは、安定な単位構造の集積により構築されている。例えばゼオライトは安定な四面体型 Si-O、Al-O 構造から形成され、空隙率の高い結晶構造が安定化されている。一方で、エネルギー的に不安定な単位構造から高い空隙率を持つ結晶性材料を組み上げる試みは、基礎学問的に興味深いけどほとんど検討されていない。金属イオンと有機架橋配位子から自己集積的に組みあがる多孔性配位高分子 PCP においても、より強固で安定な配位構造を PCP 骨格中に組み込むことが検討されてきた。不安定な配位構造から高い空隙率を有する集積構造を形成することは錯体化学的に興味深いだけでなく、特異な配位構造に由来する触媒能や吸着特性の発現も期待される。特に Mg^{2+} -N 四面体配位構造から構築される錯体は分子性化合物を含め稀であり、かさ高い置換基を導入して初めて単離することができる。本研究では金属水素化物の高い反応性を利用し、エネルギー的に不安定な Mg^{2+} -N 四面体配位構造を骨格中に内包する PCP の合成と評価を目的とした。

【実験と評価】

$Mg(BH_4)_2$ と 2-methylimidazole (HMIIm) のアセトニトリル溶液を用いアルゴン雰囲気下の水熱合成により $Mg(MIm)_2$ (**1**) を合成した(Fig.1)。アルゴン雰囲気下の粉

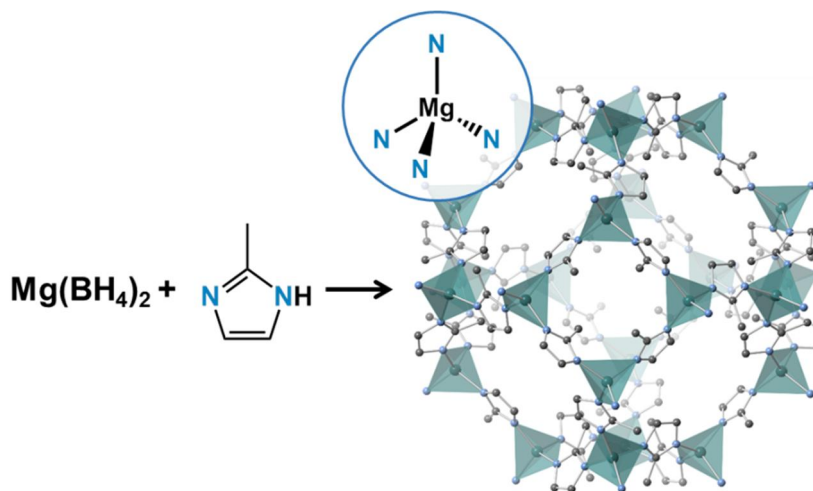


Fig.1 特異な正四面体 Mg^{2+} -N 配位構造を持つ **1** の合成スキーム

末 X 線回折により **1** は、よく知られている PCP である $\text{Zn}(\text{MIm})_2$ (**2**) と同じ結晶構造を持つことが分かった(Fig.2)。**2** の結晶構造は Zn^{2+} イオンにイミダゾールアニオンの窒素原子が正四面体型に配位している。即ち、**1** は非常に稀な Mg^{2+} -N 四面体配位構造を持つことが示された。四配位 Mg^{2+} イオンのイオン半径は四配位 Zn^{2+} イオンより小さいにも関わらず、**1** は **2** より 0.3 \AA 大きい格子定数を持つことが粉末 X 線回折から示された。**1** における Mg^{2+} -N の結合エネルギーを DFT 計算から算出したところ、 Zn^{2+} -N のそれと比べ 138 kJ mol^{-1} も小さいことが分かった。一般的な配位結合はそのエネルギーが $100 \sim 300 \text{ kJ mol}^{-1}$ であることから、**1** は非常に小さい結合エネルギーで構築されていることが示された。金属水素化物を用いることで全ての副生成物が気体として系外に放出され、PCP 構造形成に平衡が偏ったことが理由と考えられる。また、不安定な Mg^{2+} -N 正四面体型構造は PCP 構造形成による安定化を受けており、小さな結合エネルギーで高い空隙率を有する結晶構造を実現している。DSC 測定から $200 \text{ }^\circ\text{C}$ まで結晶構造の変化はなく安定であり、さらに **1** の 77 K における窒素ガス吸着測定から **2** と比べて大幅な吸着量、表面積の上昇が見られた。(Fig.3) **1** は非常に小さい結合エネルギーで構築されているにも関わらず、PCP として十分な熱安定性、多孔性を示した。

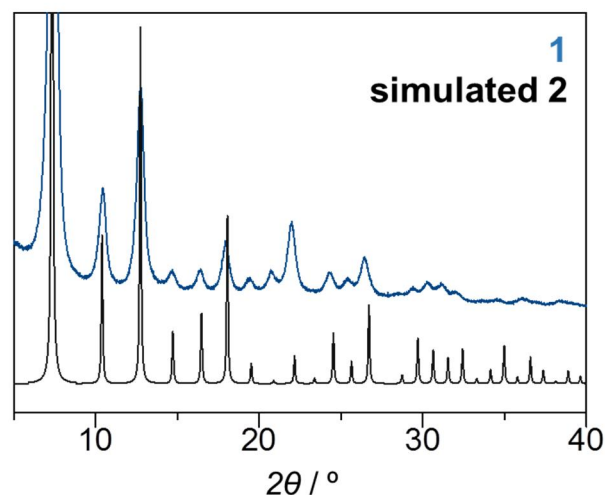


Fig.2 **1** の Ar 下における粉末 X 線回折パターンと **2** のシミュレーションパターン

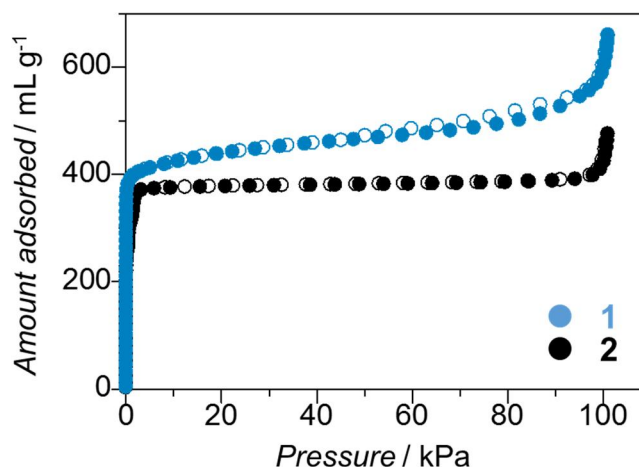


Fig.3 **1,2** の N_2 ガス吸着特性(77 K)