

3P038 蒸気吸着過程でマイクロ細孔中に生成するエタノール水素結合二量体の観察

(横浜市大院総理) 齋藤晃央、高見澤 聡

【1】多孔質固体の研究材料としては従来、活性炭やゼオライトが広く利用されている。本研究室では弱い分子間力を利用した新しい分子性多孔質固体の構築を目指している。本アプローチでは分子修飾による構造・性質の制御と、固体構造柔軟化による動的物性の発現が期待できる。最近、分子性多孔質固体として $[Cu(II)_2(bza)_4(pyz)]_n$ (**1**) を見出した。**1** は一次元鎖状配位高分子錯体が弱い分子間力により集積し、ベンゼン環により形成される疎水場のマイクロ細孔を有する多孔質単結晶ホストである。(Fig.1, 4) **1** は可逆的なガス吸脱着能を示し、細孔中へガス状ゲストを取り込み、固体構造変化を伴ってガス包接結晶を生成する。本研究では **1** へのエタノール蒸気吸着による包接結晶の構築を行った。エタノールは疎水基と親水基からなる非対称な有機分子であり、疎水場中では水酸基間の水素結合による特異的な会合構造が期待できる。

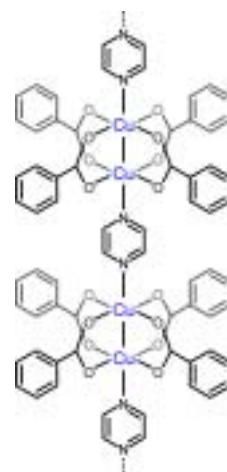


Fig.1. Infinite chain component of **1**.

【2】**1** の等温エタノール蒸気吸着測定 (5, 10, 15, 20) を行った ($P/P_0 = 0.01 \sim 0.95$)。また室温で単結晶 **1** にエタノール蒸気を飽和まで吸着させた後、90K での単結晶 X 線構造解析を行った。

【3】**1** は可逆的なエタノール蒸気吸脱着能を示した。蒸気吸着曲線はしきい圧力での臨界吸着量 (約 30 cc g^{-1} , 0.89 EtOH/銅二核) をもって急激に立ち上がる不連続な吸着挙動が見られた。(Fig.2) これはエタノール蒸気吸着により **1** の結晶相転移が誘起され、細孔構造の変化が生じている為と思われる。さらに 5, 10, 15, 20 へと高温になるにつれ、不連続な圧力領域が高相対圧側へシフトする温度依存が見られた。また各吸着曲線の飽和蒸気圧付近の最大吸着量 (約 68 cc g^{-1} , 2.0 EtOH/銅二核) はほとんど変化が見られず、いずれの温度でも同じ安定な包接固体構造へ到達していると思われる。

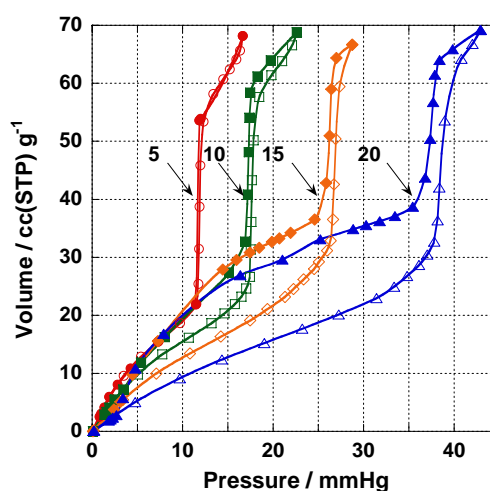


Fig.2. Ethanol vapor sorption curve for **1** at 5, 10, 15 and 20 .

単結晶 X線構造解析から **1** は $C2/c$ (吸着前) から $P-1$ (吸着後) への結晶相転移を伴ったエタノール包接結晶の生成が確認された。結晶中には銅二核当りエタノール 2 分子が観測され、これは蒸気吸着測定の結果とよい一致を示した。また細孔中では分子間水素結合により強く会合した二量体の形成が見られ、エタノールの水酸基がホスト骨格のカルボキシレート O3 近傍に集合し、O(1SA)-H...O(1SB)-H...O(3) の水素結合によってホスト - ゲスト会合体が安定化されていた。(Fig.3) さらにこれら水素結合に加え、エタノールのエチル基と細孔表面を形成するベンゼン環との間にアルキル - 相互作用が見られ、エタノール二量体は安定化され、 b 軸方向に伸びる狭い一次元チャンネルに沿って規則正しく配列していた。ホストの固体構造変化によるチャンネル構造の柔軟性とゲスト間の水素結合による会合体の生成により包接結晶が安定化されていると考えられる。ゲスト間相互作用の選択によりガス吸着を媒介とした特異的なゲスト会合体の選択構築の可能性が示された。(Fig.4)

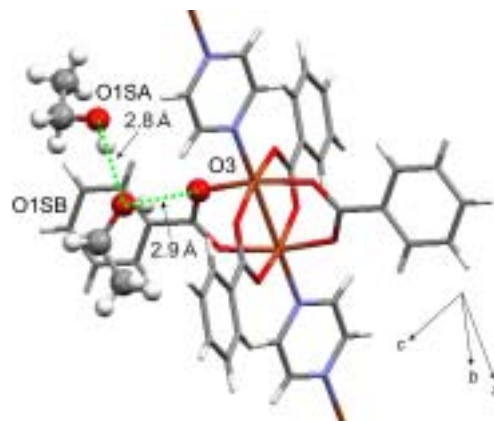


Fig.3. O-H...Hbonds hanging ethanol dimer in the channels of **1**.

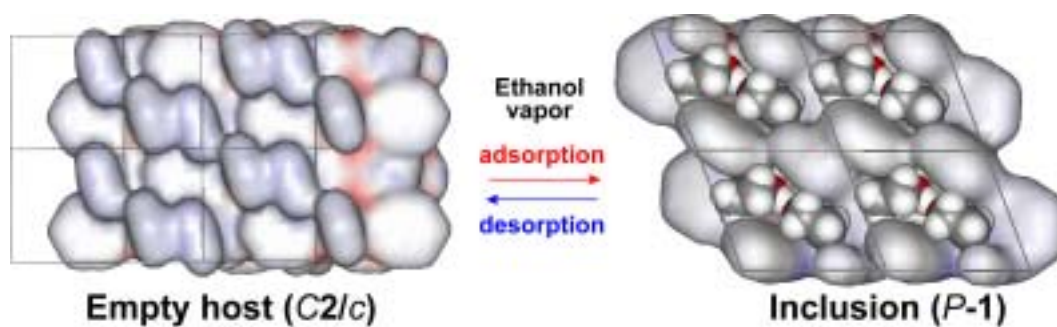


Fig.4. Reversible inclusion formation of **1** with H-bonded ethanol pairs through vapor adsorption.