

## 高分子型金属錯体結晶への二酸化炭素の吸蔵と分子回転ドア

(北大院理<sup>1</sup>, 横浜市大院国総科<sup>2</sup>) ○武田 定<sup>1</sup>, 高見澤 聡<sup>2</sup>

【序】 ポリマー型の錯体 $[\text{Rh}_2(\text{O}_2\text{CPh})_4(\text{pyz})]_n$ は図1に示すように4つの安息香酸イオンで架橋されたRh二核錯体がピラジンで架橋されて一次元鎖を作り、この一次元鎖どうしがファンデルワールス力により集合して結晶を作っている。この結晶は二酸化炭素( $\text{CO}_2$ )気体にさらすことにより大量の $\text{CO}_2$ を吸蔵する。図2は $\text{CO}_2$  1気圧下での吸着等圧線を示すが、 $-80^\circ\text{C}$ でRh二核ユニットに対し約3 molの $\text{CO}_2$ を吸蔵することがわかる。単結晶の結晶構造解析の結果から、この $[\text{Rh}_2(\text{O}_2\text{CPh})_4(\text{pyz})]_n$  結晶では、ゼオライトなどと異なり、初めから $\text{CO}_2$ を吸蔵する穴が確保されているわけではなく、 $\text{CO}_2$ を吸蔵することにより結晶構造が変わり、結晶格子を押し広げている。

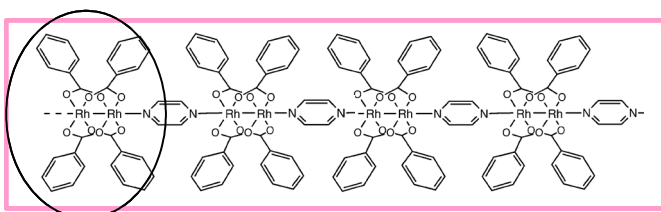


図1 錯体 $[\text{Rh}_2(\text{O}_2\text{CPh})_4(\text{pyz})]_n$ の一次元鎖構造

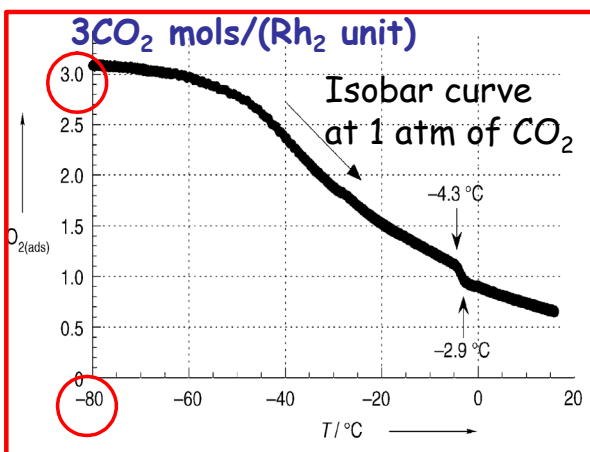


図2 錯体 $[\text{Rh}_2(\text{O}_2\text{CPh})_4(\text{pyz})]_n$ の $\text{CO}_2$  1気圧下での吸着等圧線

本研究では、結晶中への $\text{CO}_2$ 吸蔵過程と配位子である安息香酸イオンのフェニル基の運動性との関係に注目し、この運動を調べるために、固体 $^1\text{H-NMR}$ や安息香酸イオンのフェニル基を重水素化した試料の固体 $^2\text{H-NMR}$ スペクトルの温度変化を1気圧の $\text{N}_2$ 雰囲気下および $\text{CO}_2$ 雰囲気下で測定した。その結果、室温では安息香酸イオンのフェニル基はC-C結合軸周りに、1秒間に200万回以上回転しており、この運動があたかも「分子回転ドア」のように $\text{CO}_2$ 分子を結晶中に取り込みやすくしていると思われる。

【実験】 試料はChem. Lett. 2002, 1208 (S. Takamizawa, et al.)により合成し、部分重水素化物（安息香酸イオンのフェニル基だけ重水素化）は原料として重水素化安息香酸を用いて合成した。固体NMR

測定はBruker DSX300を用いて行った。 $\text{CO}_2$ 雰囲気下での測定は超伝導磁石外部の1気圧に保たれた $\text{CO}_2$ 溜からNMRプローブ内のガラス試料管にチューブを連結して行った。

【結果と考察】 この $[\text{Rh}_2(\text{O}_2\text{CPh})_4(\text{pyz})]_n$  結晶は $\text{N}_2$ ガスは吸蔵しない。図3には、1気圧の $\text{N}_2$

雰囲気下で測定した広幅 $^1\text{H-NMR}$ スペクトルの微分形のpeak-to-peak幅の温度依存性を示す。**Bz-H**は軽水素体、**Bz-D**は安息香酸イオンのフェニル基だけ重水素化した試料の $^1\text{H-NMR}$ スペクトルの線幅であるが、この図からすぐに150K以上の温度領域で、徐々に安息香酸イオンのフェニル基の運動が熱励起されていくことがわかる。このフェニル基の運動状態を詳しく調べるために、このフェニル基を重水素化した試料の固体 $^2\text{H-NMR}$ スペクトルを測定した。図4(a)に各温度における実測スペクトルを、(b)にC-C結合軸周りの $180^\circ$ フリップ回転を仮定したときの $^2\text{H-NMR}$ スペクトルのシミュレーションの結果を示している。(b)の右側に示した数値は仮定した回転頻度(速さ)でありkHz単位で示しており、それぞれ右側の(a)の各温度における実測スペクトルに対応している。見積もられた回転頻度をアレニウスプロットすることにより、活性化エネルギーを求めると $44 \pm 4 \text{ kJ mol}^{-1}$ となる。

つまり、この $[\text{Rh}_2(\text{O}_2\text{CPh})_4(\text{pyz})]_n$ 結晶では、もともと室温で安息香酸イオンのフェニル基はC-C結合軸周りに、1秒間に200万回以上回転しており、柔らかい状態にある。これが $\text{CO}_2$ 分子を容易に吸蔵する一つの原因であると考えられる。フェニル基があたかも「分子回転ドア」のように働き $\text{CO}_2$ 分子を結晶中に取り込みやすくしていると思われる。結晶構造解析の結果からは、取り込まれた $\text{CO}_2$ 分子はこのフェニル基と相互作用しているように見える。

次に、 $\text{CO}_2$ 分子を吸蔵した状態でフェニル基の運動がどのように変化するかを調べるために、1気圧の $\text{CO}_2$ 雰囲気下で $^2\text{H-NMR}$ スペクトルの測定を行った。その結果、図2に示すように $\text{CO}_2$ を吸蔵することにより、フェニル基の回転は遅くはなるが、回転運動は起こっていることがわかった。また、 $\text{CO}_2$ を吸蔵することにより、少なくとも室温近傍では回転の速さに分布があることも示唆された。

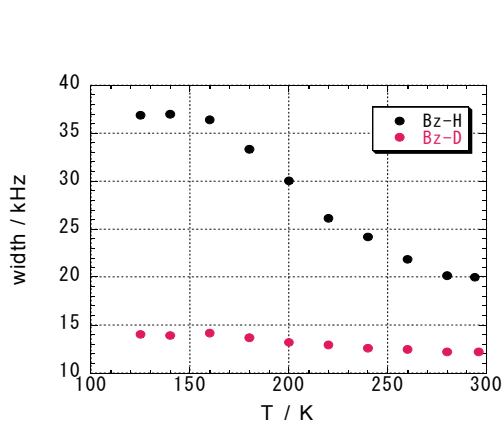


図3 錯体 $[\text{Rh}_2(\text{O}_2\text{CPh})_4(\text{pyzy})]_n$ の $\text{N}_2$ 1気圧下での広幅 $^1\text{H-NMR}$ スペクトルの微分形のpeak-to-peak幅

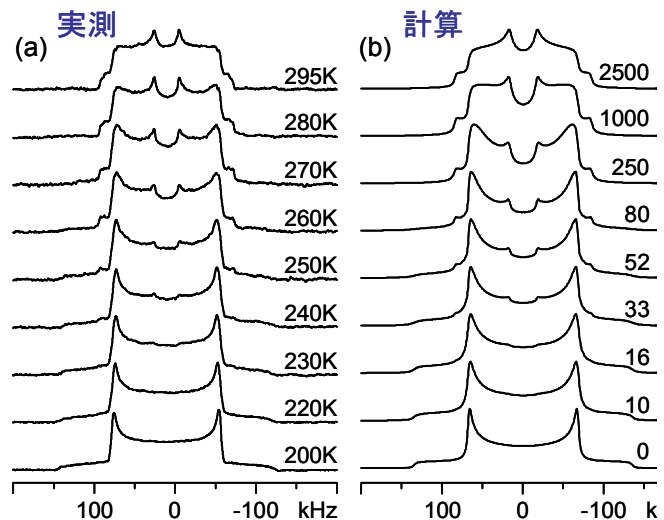


図4 錯体 $[\text{Rh}_2(\text{O}_2\text{CPh-d}_5)_4(\text{pyzy})]_n$ の $\text{N}_2$ 1気圧下での固体 $^2\text{H-NMR}$ スペクトル

【参考文献】 S. Takamizawa, et al., Angew. Chem. Int. Ed. 2003, 42, 4331-4334.