

## ピリジン四面体配位子を用いた多孔性配位高分子の溶媒下

### アモルファス・結晶相互変換メカニズムの解明

九州大学大学院理学府化学専攻 博士後期過程 1年 重松 明仁

#### 【背景】

配位高分子とは、金属イオンと配位子が交互に結合した無限鎖構造を有する化合物である。中でも、配位高分子の内部に細孔を有する多孔性配位高分子は、特異な吸着挙動やナノ細孔に特有な現象から近年、注目を集めている。しかし、これまでに報告されている配位高分子に用いられた配位子は平面型がほとんどであり、四面体型の配位子を用いた配位高分子はほとんど存在しなかった。ごく少数の報告された四面体型配位子は、中心炭素と C-C 結合した配位子が主であった。例えば、 $C(Py)_4$  (Py=Pyridyl,  $C_5H_4N$ ) があげられる。C-C 結合を有する四面体型配位子は、合成時に、C-C 結合生成反応を通過しなければならず、非常に合成が困難であるといった問題点があった。そのことから、C-C 結合ではなく、エーテル結合を有した Tetrakis(3-Pyridyloxymethylene)Methane (3TPM) に注目した。この配位子は、非常に合成が容易であり、C-O-C 間の角度の自由度が大きいため、柔軟な構造体を構築できる利点が存在する。

今回、四面体型配位子 3TPM を用いた銅配位高分子を新規に合成し、その結晶構造解析に成功した。また、ゲスト分子における結晶性と非結晶性の変化が観測されたので、このメカニズムについて、X 線結晶構造解析、X 線吸収微細構造 (XAFS) 測定、電子スピン共鳴 (ESR) 測定から調査した。

#### 【実験】

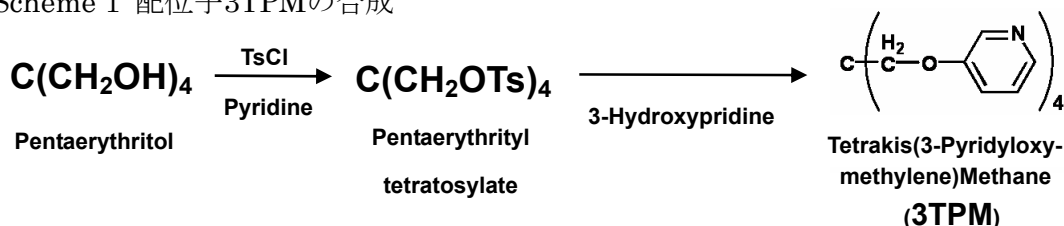
#### 合成

配位子 3TPM の合成は以下の Scheme 1 に従って行っていった。原料の Pentaerythritol から、Pentaerythrityl tetratosylate を合成し、さらに、3-Hydroxypridine との反応により、3TPM を合成した。同定は  $^1H$ -NMR、IR スペクトル及び、元素分析によって行った。

元素分析結果: Found C 59.23、H 6.07、N 11.00、Calc. (3TPM(H<sub>2</sub>O)<sub>3.5</sub>) C 59.16、H 6.16、N 11.04。

3TPM と塩化銅 2 水和物を H 字管中で拡散させることで単結晶 CuCl<sub>2</sub>3TPM を得た。元素分析結果: Found C 43.56、H 5.02、N 8.16、Calc. (Cu(3TPM)Cl<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>) C 43.71、H 5.28、N 8.16。

Scheme 1 配位子3TPMの合成



得られた単結晶を用いて単結晶 X 線結晶構造解析及び、粉末 X 線回折、XAFS 測定、ESR 測定を行った。

### 単結晶 X 線構造解析

得られた単結晶の構造を解明するために、単結晶 X 線構造解析を行った。機器は、Rigaku AFC-7R + Rigaku Mercury CCD で、線源は、Mo-K $\alpha$ ( $\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$ ) を用いた。CCD カメラによって集められた反射点を Integrate することによって、得られたデータを用いて、解析を行った。用いたソフトウェアは、Rigaku 製 CrystalStructure だった。まず、直接法で初期位相を決定し、最小二乗法と差フーリエ法を用いて構造の精密化を行った。

### X 線吸収微細構造 (XAFS) 測定

適量の試料を粉砕した後、窒化ホウ素 (BN) に分散させ、ペレットに成型し、測定用試料とした。また、水、メタノール雰囲気下で測定する場合は、それらの溶媒をペレットに添加し、パックに密封することで作成した。XAFS 測定は、BL01B1 において、Si(111)二結晶分光器にて単色化した放射光を用い、透過法で行った。測定に用いられた X 線吸収端は Cu K 吸収端であった。

### 電子スピン共鳴測定 (ESR)

溶媒添加前後における Cu 原子周りの構造変化を調べるために、電子スピン共鳴を行った。測定温度は、5~298 K であった。溶媒なしの場合で測定する場合は、固体専用の ESR 管に試料を充填し、1 時間ほど、真空引きを行った。その後、5 Torr ほどの He ガスを充填し、

バーナーで封じきった。溶媒ありの場合は、溶液専用の ESR 管に試料を充填し、凍結脱気を 3 回した後、同様に封じきった。測定機器は、Bruker EMX EPR スペクトロメーターを用いた。キャビティーにサンプル管をセットし、校正を行った後、測定した。低温測定を行う場合には、トランスファーチューブをクライオスタットに挿入し、液体ヘリウムで冷却して行った。

### 【結果と考察】

CuCl<sub>2</sub>3TPM の X 線結晶構造解析の結果を Fig.1 に示す。結晶学的パラメータは、tetragonal、空間群  $P4_22_12$  (#94)、 $a=23.53(2)$  Å、 $c=9.433(9)$  Å、 $V=5223.2(79)$  Å<sup>3</sup>、 $Z=2$ 、 $R_1(I>2.00\sigma(I))=0.1618$ 、 $R=0.1687$ 、 $wR=0.2037$ 、GOF 1.574 である。CuCl<sub>2</sub>3TPM は、c 軸方向に約 8.5 Å と 5.5 Å ほどの一次元細孔が存在する配位高分子であることがわかった。配位子の 4 つのピリジン環のうち 2 つが c 軸に平行(PyA)で、残り 2 つが c 軸より 70°傾いていた(PyB)。小さい細孔は 4 つの PyA で構成され、大きい細孔は 4 つの PyA 及び 4 つの PyB からなる八角形構造であった。銅イオンは、異なる 4 つの配位子から、それぞれ一つのピリジン環が 2.07 Å の距離で、配位していた (Fig. 2)。そして、銅イオンのアキシャル位には塩化物イオンが 2 つ、2.81 Å の距離で、弱く配位していた。

得られた単結晶を空气中に放置しておくくと、ゲスト分子である水分子の脱着が原因と考えられる結晶の崩壊が観察された。そこで、ゲスト分子脱着前後における粉末 X 回折測定を行った (Fig.3)。その結果から、ゲスト分子が脱着すると非晶

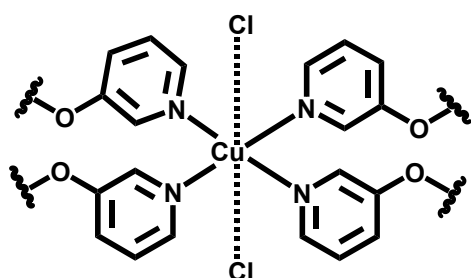


Fig. 2 CuCl<sub>2</sub>3TPM の Cu 周りの構造

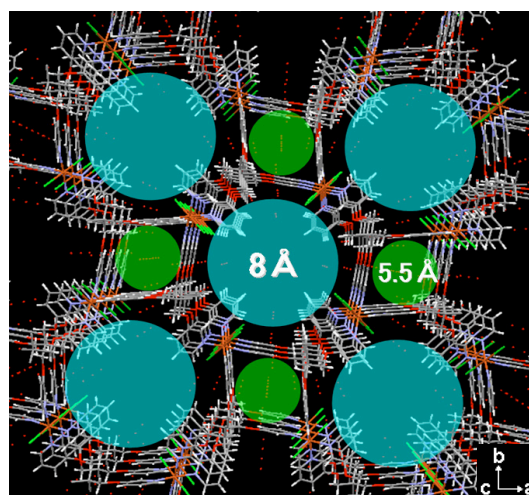
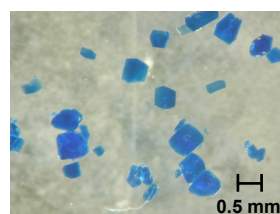


Fig.1 CuCl<sub>2</sub>3TPM の結晶(上)と結晶構造(下)

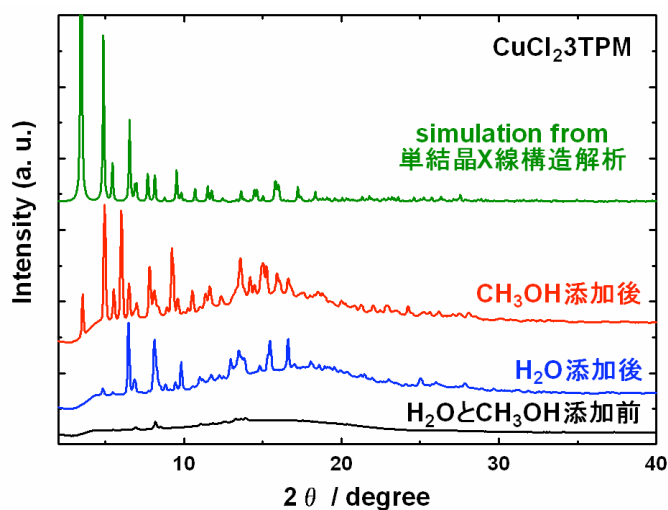


Fig. 3 CuCl<sub>2</sub>3TPM の溶媒添加前後における粉末 X 線回折パターンの変化

質の回折パターンに変化することがわかった。さらに、その非晶質の試料に再び水または、メタノールを添加すると図中のように回折パターンの回復が観測された。このパターンは単結晶構造解析から計算されたシミュレーションパターンとは若干異なるものの、メタノールにおいては、低角度付近のパターンは一致しており、ゲスト分子によって構造が復元しているものと考えられる。次に、ゲスト分子が脱着したときの非晶質の状態とゲスト分子が存在するときの結晶質の状態では、構造的にどのような変化があるのかを XAFS と ESR 測定から検証した。

Cu K 吸収端の XAFS スペクトルを解析することによって、得られた Cu 原子周りの動径構造関数を Fig.4 に示す。1.8Å 付近の最大のピークは、Cu 原子に配位したピリジン環の N 原子によるものである。カーブフィッティングから求められた結合距離は、X 線結晶構造解析から得られた距離である Cu-N = 2.08Å とほぼ同じ値を示していた。さらに、溶媒を添加した結晶状態の方が非晶質の状態よりも結合距離が若干短いことがわかった。2.6Å 付近のピークは、対イオンとして存在している塩

化物イオンである。これも同様に、溶媒を添加した結晶状態の方が非晶質の状態よりも結合距離が短かった。さらに、溶媒を添加したときにしか存在しない 2Å 付近のピークは、添加した溶媒である水、メタノールの O 原子に由来するものであると考えられる。以上のことから、ゲスト分子が脱着することで Cu 原子周りの結合が緩み、非晶質の状態になっていると推察される。また、ゲスト分子が

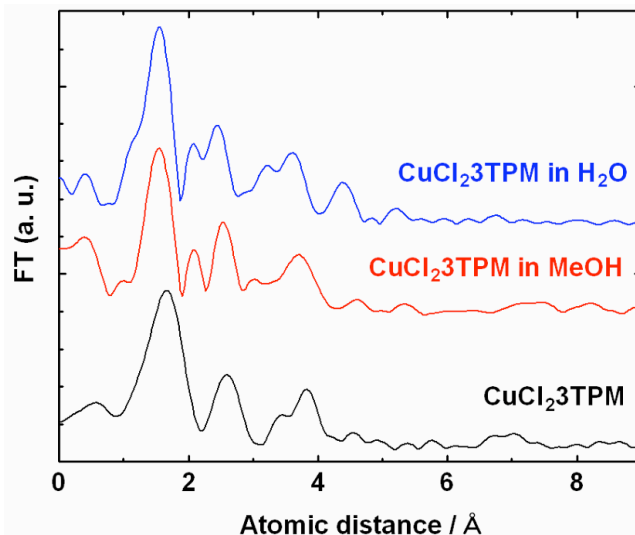


Fig. 4 CuCl<sub>2</sub>3TPM の溶媒添加前後における Cu 原子周りの動径構造関数

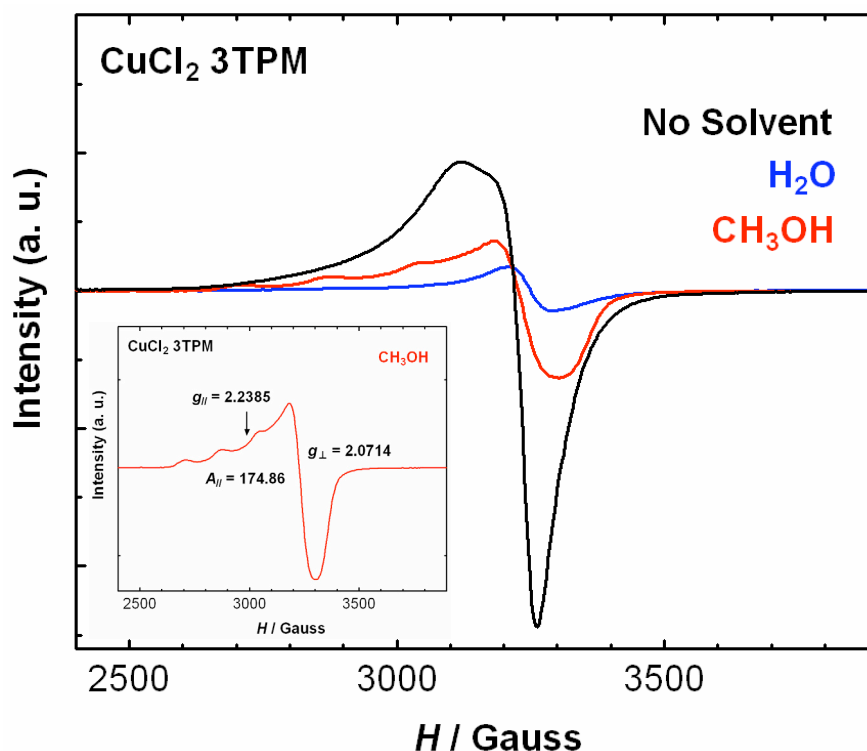


Fig. 5 CuCl<sub>2</sub> 3TPM の溶媒添加前後における ESR スペクトル (図中) メタノール添加時における ESR スペクトル

細孔内部に吸着した場合には、Cu 原子周りにゲスト分子が位置することで、結合が縮まり、結晶状態に変化しているのではないかと推察される。

次に ESR スペクトルを Fig. 5 に示す。ゲスト分子が存在しない非晶質の状態では、等方的なスペクトルが観測されたのに対して、水及び、メタノールを添加したときには、異方的なスペクトルが観測された。通常、溶媒に溶解する場合、固体から溶液へ変化した場合の ESR スペクトルは、固体で存在した異方性が消されて等方的になる。しかし、今回のスペクトルはその逆であり、溶媒には溶解していない。この溶媒添加による異方的な挙動は、非晶質の状態が無秩序であったのに対して、結晶状態では、秩序を有するようになったことに起因していると考えられる。ゲスト分子なしの非晶質の場合において、低温 (3.5 K) での ESR 測定を行った。その結果、低温においても  $g$  値の異方性が観測されず、強度の減少が観測されたことから、反強磁性的な相互作用が働いていると考えられる。このことから、ゲスト分子なしの場合、非晶質な状態が強く保持されていることがわかった。さらに、ゲスト分子なし、水、メタノールの ESR スペクトルから、 $g$  値と超微細結合定数  $A$  を求めると、ゲスト分子なし ( $g_0=2.0773$ )、水 ( $g_{\parallel}=2.2112$ 、 $g_{\perp}=2.0552$ 、 $g_0=2.1072$ 、 $A_{\parallel}=181.71$ )、メタノール ( $g_{\parallel}=2.2385$ 、 $g_{\perp}=2.0714$ 、 $g_0=2.1271$ 、 $A_{\parallel}=174.86$ ) であった。なお、ゲスト分子なしの場合は、異方性が観測されなかったことから、 $g_{\parallel}$  と  $g_{\perp}$  を求めることができなかった。比較対象となる  $\text{Cu}(\text{py})_4$  は、文献値から  $g_{\parallel}=2.304$ 、 $g_{\perp}=2.048$ 、 $g_0=2.133$ 、 $A_{\parallel}=185.8$  であり、ゲスト分子である水、メタノールが存在する場合の値と類似しており、結晶質の状態では、ピリジン分子 4 分子が銅イオンに平面四配位した結晶構造解析結果と同様の配位構造を有していることが支持された。また、Cu-N 配位型錯体は系統的に研究されており、 $g_{\parallel}$  と  $A_{\parallel}$  との相関図から、錯体の配位環境を知ることができる (T. Sawada et al, *Chem. Pharm. Bull.*, 1996, 44, 1009.)。その相関図からも、ゲスト分子の存在する結晶性状態では八面体型であることが支持された。

以上の XAFS、ESR 測定結果と、100°C・真空下での前処理後の 77K における窒素分子の吸着実験において、全く吸着されなかったことをまとめる。 $\text{CuCl}_2\cdot 3\text{TPM}$  は、ゲスト分子である水、メタノール分子の脱着において、骨格の Cu-ピリジン結合が緩み、細孔が塞がれ無秩序な状態となり、非晶質となっている。一方、ゲスト分子が再吸着した場合は、再び Cu-ピリジン結合が縮まり、結晶構造と同様の八面体型の配位構造に秩序化していることが推察される。このような、Cu-ピリジン結合の原因は、配位子の C-O-C 間の角度の自由度が大きいことに起因していると考えられる。