

配位高分子結晶のミクロ孔中でのメタノールの凝集状態 および運動状態の観測

松田 亮太郎^a, 久保田 佳基^c, 堀毛 悟史^a, 坂本 裕俊^a, 北川 進^a, 小林 達生^b,
高田 昌樹^d

^a京都大学大学院・工学研究科, ^b岡山大学・理学部, ^c大阪女子大学・理学部,

^d高輝度光科学研究センター (SPring-8/JASRI)

背景

ゼオライトや活性炭に代表されるミクロ孔を有する物質は、分子の吸蔵、分離、触媒能を有する高機能材料として、幅広い分野で応用されている。これらミクロ孔物質の機能は、細孔サイズが分子数個程度であることに由来する強いミクロポアフィリング効果によるものであると考えられている。近年これらの従来物質に加えて、多孔性配位高分子結晶が発見されミクロ孔有する新しい物質として注目されている。多孔性配位高分子は細孔の均一性、大きな細孔表面積といったことに加え、細孔表面に官能基を露出させることにより、この部位と相互作用することにより特異的な吸着現象を示す事が期待できる。我々はこれまでに酸素分子を多孔性配位高分子のミクロ孔中に酸素分子を1次元に配列させ、その構造解析に成功している(図1)。この酸素の凝集状態はファンデルワールス力が支配的なガス分子において、ミクロポアフィリングが効果的に作用した結果であると理解できる。今回、我々は酸素よりも異方的に化学的に相互作用できる分子は更に配位高分子細孔中の局所的相互作用点との効果的な相互作用し合い、より強い分子凝集状態を実現できると考え、水素結合可能な水素原子を有するメタノール分子をゲスト分子に選択し、これを多孔性配位高分子結晶中に吸

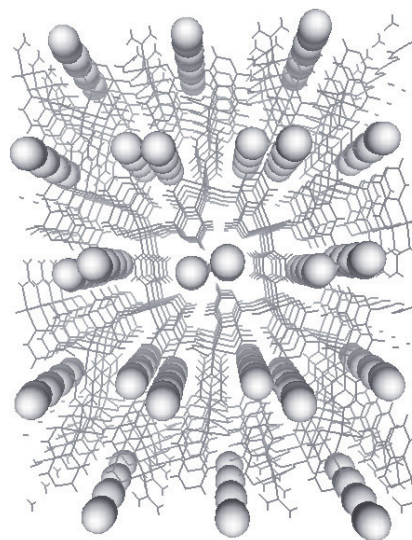


図1. MEM/Rietveld 法により決定した CPL-1 および吸着した酸素分子の構造

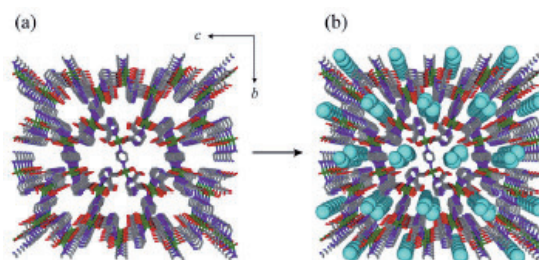


図2. CPL-1 の結晶構造; a)吸着前, b)メタノール吸着後

着させ、その構造決定及び、吸着分子の運動性の評価を行う事を目的とした。

実験

本研究では、 $4\text{ \AA} \times 6\text{ \AA}$ の一次元細孔を持つ多孔性配位高分子(CPL-1)のメタノール雰囲気下におけるシンクロトロン光源を用いた *in situ* 粉末 X 線回折測定を行った (波長 = 0.8 \AA) また CPL-1 に重水素化メタノールを吸着させ、 ^2H -NMR 測定を行った。

結果及び考察

10^{-3} Pa 以下、 100°C で乾燥し、ゲスト分子を取り除いた状態の CPL-1 (Apohost) 及び、室温でメタノールを吸着させた状態の CPL-1 (CPL-1 \rightarrow MeOH) の粉末 X 線回折パターンに対して、MEM/Rietveld 法を適応し、構造解析を行った。その結果を図 2 に示す。吸着前は細孔内にまったく分子がなかったが、メタノールを吸着させた相ではメタノールが 1 細孔あたり 2 分子吸着していることが明らかに見てとれた。この吸着量は吸着実験から得られていた結果と一致するものであった。更にメタノール分子は、CPL-1 の細孔中に露出している、塩基性の酸素原子と相互作用するようにして取り込まれている事も明らかとなった。この事からメタノールの酸性プロトンと細孔表面の酸素原子は効果的に相互作用することがわかった。一方、メタノール分子の原子変位パラメータはホストの原子のそれより比較的大きな値となっていた。このことから、メタノール分子は細孔中でひとつのサイトに完全に留まっているのではなく、ある運動状態をとりながら、吸着しているものと考えられた。それを明らかにするために、吸着したメタノールの ^2H -NMR 測定を行った (図 3)。スペクトルは室温付近からスプリットした pake パターンを与え、室温においてもかなり束縛された状態であり、低温に冷やすと束縛の程度が大きくなる事がわかった。それぞれのパターンに対し可能な運動モデルを仮定し解析した結果、室温ではメチルの速い回転に加えて、C-O 軸の揺らぎの運動モードを盛って

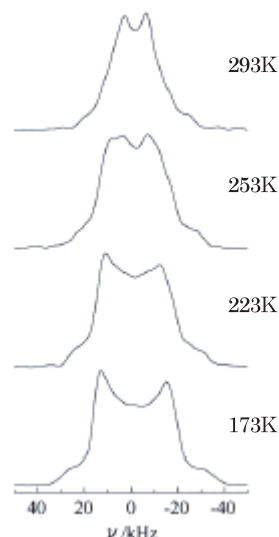


図 3. CPL-1 中に吸着された重メタノールの ^2H -NMR スペクトル

吸着している事が明らかとなった。この事は X 線回折結果の大きな原子変位パラメータを支持するものであった。

今後の課題

引き続き他のホスト、ゲスト分子に関して測定を行い、多孔性配位高分子結晶の特異的機能の起源について総合的かつ詳細な解明を行う必要がある

発表論文

R. Kitaura, S. Kitagawa *et al.*, *Science* **298**, 2358-2361 (2002).

S. Horike, S. Kitagawa *et al.*, *Chem. Commun.*, (2004) ASAP.