多孔性錯体と吸着酸素分子間における電荷移動の探索

Research of charge transfer between porous coordination polymers and adsorbed molecular oxygen

小林達生 a、久保田佳基 b、田中大輔 c、堀毛悟史 c、長谷川真平 c、下村 悟 c、 北川 進 c、高田昌樹 d

T. C. Kobayashi^a, Y. Kubota^b, D. Tanaka^c, S. Horike^c, S. Hasegawa^c, S. Shimomura^c, S. Kitagawa^c, M. Takata^d

^a 岡山大学、^b 大阪府立大学、^c 京都大学、^d 高輝度光科学研究センター
^aOkayama University, ^bOsaka Prefecture University, ^cKyoto University, ^dJASRI

多孔性錯体の酸素吸着状態直接観測を目指して、ガス吸着状態の粉末 X 線回折実験を行った。本研究では、吸着状態でホスト骨格の構造相転移が見られる多孔性錯体と酸素との電荷移動がホストーゲスト間で期待できる多孔性錯体の回折パターンを得ることに成功した。

We measured in situ synchrotron powder X-ray diffraction to observe O_2 molecules adsorbed in microporous coordination polymers. In this work, we obtained successfully the diffraction pattern indicating that O_2 adsorption induced the host transformation and the pattern of porous coordination polymers expected to occur the charge transfer between the host and O_2 .

背景と研究目的

多孔性錯体の中には、その規則的なナノ細孔中にガス分子を高秩序に並べながら吸着するものがあることが近年の当グループの研究で明らかになってきた^{1,2)}。このような吸着挙動はガスの輸送・貯蔵などの実用材料における物質設計の指針を与えるのみならず、バルク状態では見られないガス分子の特異物性の発現の場としても大変興味深い。現在までにCu(II) 錯体 CPL-1 のナノ細孔において O₂ - O₂ ダイマーの形成に成功し、その特異な磁性を報告している¹⁾。また最近では、同錯体に吸着したアセチレンが高密度に凝集されている

ことを見出した^{2,3)}。ここでは、MEM/Rietveld 法による電子密度解析から、ホストーゲスト 間の相互作用の重要性や吸着過程における中 間状態の存在を指摘するなど、従来にない吸 着機構の詳細に関する成果が得られている。

本研究では、従来行なってきた(1)多孔性 錯体に吸着した酸素分子の直接観察に加えて、 (2)ドナー性部位を有する多孔性錯体に吸着した酸素分子の構造と電荷移動の検討のための X線回折実験を行なった。(1)ではO2分子間 の磁気的相互作用に起因する「磁場誘起分子 再配列」の検証を目的としている4)。今回新 たに合成された[Cd(bpndc)(bpy)]_n (bpndc = biphenyl-4,4-dicalboxylate, bpy = bipyridine) における O_2 吸着実験を行なった。一方、(2) では、静電ポテンシャル勾配の大きい細孔を有する $[Cd(staNa)(ted)(H_2O)]_n$ (staNa=2-sulfonyl-

terephthalate, ted = triethylene- diamine) に お い て O_2 吸着実験を行なった。この多孔性錯体では、サイト選択的な吸着と電荷移動の両方の発現が期待できる。本研究は分子吸着により電荷移動を誘起し、様々な機能出現の可能性を検討するという挑戦的な試みである。

実験

BL02B2 において吸着実験用のサンプルホルダーにガスハンドリングシステムを接続し、吸着その場観測を行なった。O2 ガス雰囲気中でホスト試料を低温に冷却することにより、ガス吸着を行い、回折実験を行った。検出器としては常設の大型デバイシェラーカメラを用いた。冷却には液体窒素およびヘリウム吹きつけ冷却装置を用いた。

結果および考察

[Cd(bpndc)(bpy)]nの O_2 分子吸着前後の粉末回折パターンをFig.1に示す。この試料では N_2 吸着と O_2 吸着で3倍近い吸着量の違いが観測されている。 N_2 分子と O_2 分子は大きさ四重極モーメントともに似ているため、このような吸着量の大きな違いは特異である。本実験(O_2 吸着)では、回折パターンの大きな変化が観測され、ホスト骨格は空隙率の大きなず他であり、吸着の場合はこのような変化は観測されない。これらの回折パターンは現在解析中であり、吸着機構の違いと構造転移機構の解明が

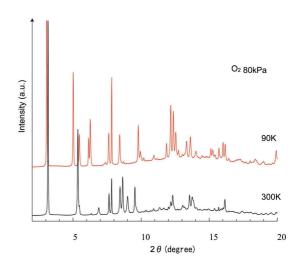


Fig. 1 XRPD patterns of dehydrate sample (300 K) and O₂ adsorbed sample (90 K) of Cd(bpndc)(bpy).

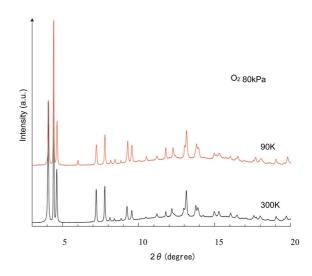


Fig. 2 XRPD patterns of dehydrate sample (300 K) and O₂ adsorbed sample (90 K) of Cd(staNa)(ted).

期待される。

[Cd(staNa)(ted)(H₂O)]_n の O₂ 吸着実験の結果を Fig. 2 に示す。この物質では 77K で O₂ を吸着しないことが、等温吸着測定で知られているが、本実験により冷却過程においては 180K 近傍で吸着が起こっていることが明らかになった。細孔中に吸着した酸素の構造情報は現在解析中であり、期待される Na サイトへの選択的吸着やホスト骨格との電荷移動の有無を検討する。

今後の課題

多孔性錯体と吸着酸素分子間における電荷移動の探索は、本研究の結果を踏まえた多孔性錯体の設計指針によって、今後発展していくことが期待される。また、これらの研究を通じて、従来観測されなかった様々な吸着異常が観測されている。[Cd(staNa)(ted)(H₂O)]_nでは、高温・高圧で吸着されるガス分子が低温では吸着しない。[Cd(bpndc)(bpy)]_nでは、吸着ガスの種類によって吸着量が著しく異なる。これらの異常な吸着挙動は従来観測されていないもので、細孔の静電ポテンシャルや構造相転移に由来していると考えられる。今後は系統的にこれらの構造研究を進めることにより、吸着機構に新しい知見が得られるものと期待される。

参考文献

- R. Kitaura, S. Kitagawa, Y. Kubota, T. C. Kobayashi, K. Kindo, Y. Mita, A. Matsuo, M. Kobayashi, H.-C. Chang, T. C. Ozawa, M. Suzuki, M. Sakata, M. Takata, Science 298 (2002) 2358-2361.
- R. Matsuda, R. Kitaura, S. Kitagawa, Y. Kubota, R. V. Belosludov, T. C. Kobayashi, H. Sakamoto, T. Chiba, M. Takata, Y. Kawazoe, Y. Mita, Nature 436 (2005) 238-241.
- Y. Kubota, M. Takata, R. Matsuda, R. Kitaura,
 S. Kitagawa, T. C. Kobayashi, Angew. Chem.
 Int. Ed. 45 (2006) 4932-4936.
- T. C. Kobayashi, A. Matsuo, M. Suzuki, K. Kindo, R. Kitaura, R. Matsuda, S. Kitagawa, Prog. Theor. Phys. Suppl. 159 (2005) 271-279.

論文発行状況・特許状況

[1] 田中大輔¹、堀毛悟史¹、北川進¹、久保田 佳基²、小林達生³、高田昌樹⁴.5(京大院工¹、 大阪府大理²、岡大理³、理研⁴、JASRI⁵)第56 回錯体討論会発表予定