

## 特異な相互作用部位を持つ多孔性錯体に吸着した 酸素分子の直接観察

### Direct Observation of adsorbed molecular oxygen in Porous Coordination Polymer with Specific Interaction Sites

小林達生<sup>a</sup>、久保田佳基<sup>b</sup>、田中大輔<sup>c</sup>、坂本裕俊<sup>c</sup>、長谷川真平<sup>c</sup>、下村 悟<sup>c</sup>、  
北川 進<sup>c</sup>、高田昌樹<sup>d</sup>

T. C. Kobayashi<sup>a</sup>, Y. Kubota<sup>b</sup>, D. Tanaka<sup>c</sup>, H. Sakamoto<sup>c</sup>, S. Hasegawa<sup>c</sup>, S. Shimomura<sup>c</sup>,  
S. Kitagawa<sup>c</sup>, M. Takata<sup>d</sup>

<sup>a</sup>岡山大学、<sup>b</sup>大阪府立大学、<sup>c</sup>京都大学、<sup>d</sup>高輝度光科学研究センター

<sup>a</sup>Okayama University, <sup>b</sup>Osaka Prefecture University, <sup>c</sup>Kyoto University, <sup>d</sup>JASRI

本研究では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。特に、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大きな電場勾配をもち強い相互作用がホスト-ゲスト間で期待できる多孔性錯体の吸着状態における回折パターンを得た。

In this work, we measured in situ synchrotron powder X-ray diffraction to observe confined O<sub>2</sub> molecules. Particularly, we succeeded to obtain the diffraction pattern of the host transformation induced by oxygen inclusion and the pattern of porous coordination polymers containing the strong host – oxygen interaction.

#### 背景と研究目的

金属イオンと架橋配位子からなる「多孔性金属錯体」は新しい多孔性物質として活発に研究され始めている。これは、金属イオンと架橋配位子が配位結合によって自己集散的に均一なマイクロ孔を形成する結晶性の物質で、貯蔵材、分離材、触媒として高い特性を示すことが明らかとなってきた。従来の吸着材に無い多孔性錯体のユニークな特徴としては次の二点が挙げられる。

1. 構成分子の持つ静電ポテンシャルを利用した、比較的弱い相互作用が導入できる
2. 結晶性を保ちながら、その構造を柔軟に

変化させることができる

これらの特徴によって、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当グループの研究で明らかになってきた<sup>1,2)</sup>。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 O<sub>2</sub> – O<sub>2</sub> 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<sup>1)</sup>。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<sup>2,3)</sup>。ここでは、MEM/Rietveld 法による電子密度解析から、ホスト-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、多孔性錯体の2つの特徴（構造柔軟性とポテンシャル面の制御）を利用して、（1）O<sub>2</sub>分子間の磁氣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構造柔軟性を有する多孔性金属錯体 [Cu(dhbc)2(bpy)] (**1**) (dhbc = 2,5-dihydroxy-benzoic acid), (bpy = 4,4'-bipyridine) の O<sub>2</sub> 吸着実験<sup>4</sup>と、（2）銅イオンが高密度配列した、静電ポテンシャル勾配の大きい細孔を有する [Cu<sub>2</sub>(pzdc)<sub>2</sub>]{Cu(pyac)<sub>2</sub>} (**2**) (pzdc = pyrazine-2,3-dicarboxylate, pyac = 3-(4-pyridyl)-2,4-pentanedione) の O<sub>2</sub> 吸着実験を行ない、粉末 X 線回折実験を行った。

## 実験

BL02B2 において酸素吸着状態における多孔性金属錯体の X 線回折実験を行った。**1** の測定ではガラスキャピラリー中に試料を導入後、実験室で酸素圧力と温度を制御し、吸着量をコントロールした状態でキャピラリーを密閉した。**2** は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。両者とも O<sub>2</sub> 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、ガス吸着を促し、回折実験を行った。検出器としては常設の大型デバイシエラカメラを用いた。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

錯体 **1** の O<sub>2</sub> 分子吸着前後の粉末回折パターンを Fig. 1 に示す。O<sub>2</sub> 吸着によって、回折パターンの大きな変化が観測され、構造転移により空隙率の大きな構造への変化が起きていることが示唆される。また、この試料は実験室において精密に酸素導入圧が制御された状態にあり、吸着量と構造変化の相関の解明が期待される。

錯体 **2** の結晶構造を Fig. 2 に示す。この物質は 77K で銅イオンサイト 1 つ当たり O<sub>2</sub> を約 10 個吸着することが、等温吸着測定より明らかとなっている。本実験によって、酸素分子が細孔に吸着した状態での回折パターンが得られたものと考えている。細孔中に吸着した酸素の構造情報は現在解析中であり、期待される銅イオンサイトへの選択的吸着と相互作用の存在を検討する予定である。

## 今後の課題

多孔性錯体に吸着された酸素の集合構造は、その吸着量に大きく依存する。本研究で用いた構造柔軟性を有する金属錯体 **1** は、そ

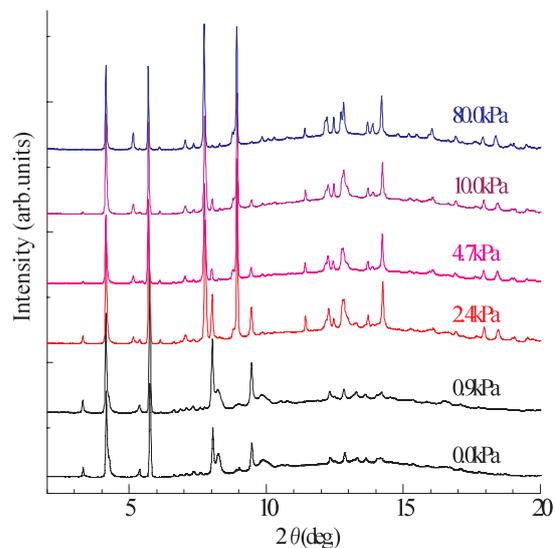


Fig. 1 XRPD patterns of dehydrate sample and O<sub>2</sub> adsorbed sample (90 K) of **1**.

の結晶構造が特に吸着量に敏感であった。この錯体に吸着した酸素吸着体の磁気挙動の評価を行なうには、本研究の結果を踏まえて構造と磁気特性の相関を慎重に検討していく必要がある。

また、錯体 **2** に吸着した酸素分子の状態は、電場勾配の大きい金属イオンサイトの影響を受けて、その電子構造が変化していることが期待される。多孔性錯体の相互作用部位と吸着酸素分子間における特異な相互作用（例えば電荷移動）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予想される。

#### 参考文献

- 1) 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.
- 2) 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.
- 3) Y. Kubota, M. Takata, R. Matsuda, R. Kitaura, S. Kitagawa, T. C. Kobayashi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **45** (2006) 4932-4936.
- 4) T. C. Kobayashi, A. Matsuo, M. Suzuki, K. Kindo, R. Kitaura, R. Matsuda, S. Kitagawa, *Prog. Theor. Phys. Suppl.* **159** (2005) 271-279.