

電子状態を柔軟に変化しうる特異的ナノ空間内における包摂分子の異常配列と電子状態の直接観察

Direct Observation of the Unique Arrangement and Electronic State of Adsorbed Molecules in the Nano Space Possessing Electronic Flexibility

北川 進^{a,b}, 田中 大輔^a, 坂本 裕俊^a, 下村 悟^a, 中川 啓史^a,
樋口 雅一^b,

久保田 佳基^c, 羽野 弘子^c, 南方 千晴^c, 松浦 緑^c, 宮村 真理子^c,
小林 達生^d, 堀 彰宏^d, 山口 毅典^d

Susumu Kitagawa^{a,b}, Daisuke Tanaka^a, Hirotohi Sakamoto^a, Satoru Shimomura^a, Keiji Nakagawa^a,
Masakazu Higuchi^b,

Yoshiki Kubota^c, Hiroko Hano^c, Chiharu Minakata^c, Midori Matsuura^d, Mariko Miyamura^d,
Tatsuo C. Kobayashi^e, Akihiro Hori^e, Takenori Yamaguchi^e

^a京都大学, ^b理化学研究所, ^c大阪府立大学, ^d大阪女子大学, ^e岡山大学

^aKyoto Univ., ^bRIKEN, ^cOsaka Prefecture Univ., ^dOsaka Women's Univ., ^eOkayama Univ.

近年、多孔性金属錯体の細孔壁面に相互作用活性サイトを導入し、機能化させるという試みが盛んになされている。また、このようなゲスト分子と相互作用できる活性点を、細孔内の適切な位置に配置すれば、特異的なゲスト分子の凝集状態、あるいは細孔内でのゲスト分子の特異的な活性化状態が実現できることが期待される。本課題においては、細孔内に金属イオンサイトの露出が期待される多孔性錯体について、脱溶媒状態での構造、および酸素吸着状態における構造を得るための粉末回折データを得た。

For further functionalization of Porous Coordination Polymers (PCPs), recently some efforts have been made to introduce various functional groups to the pore surface of PCPs to which guest molecules can access. If these active site can be align at desirable positions on pore surface, specific condensation state or activation of guest molecules is expected. In this beamtime, we obtained powder diffraction data of a PCP which is expected to expose accessible metal site on its pore surface to determine the desolvated and oxygen adsorbed structures.

キーワード：多孔性配位高分子、粉末 X 線回折、吸着構造、分子配列

背景と研究目的： 多孔性金属錯体は、ゼオライトや活性炭など従来の吸着材料と比較して、吸着質となるゲストに反応して構造を変化させるといった、構造柔軟性を有しており、ゲスト認識による分離機能などが期待される。ここに特定のゲストと相互作用を形成するような部位を導入すれば、構造柔軟性と相乗効果で高い分離能が期待できる。そこで構造柔軟性と相互作用部位を併せ持つ多孔性金属錯体の合成を行ってきた。

その中でも、ゲストと電荷移動を伴う強い相互作用をするものは、特異的なゲスト選択性、触媒作用などの機能や、今までにない電気化学的物性が期待できるが、報告例は極めて少ない。そこで本課題では、酸化還元活性な配位子をゲストとの相互作用部位として組み込んだ新規多孔性配位高分子(Fig. 1)に種々のゲスト分子を包摂させたときのゲストの異常配列と電子状態の直接観察を目的とした。

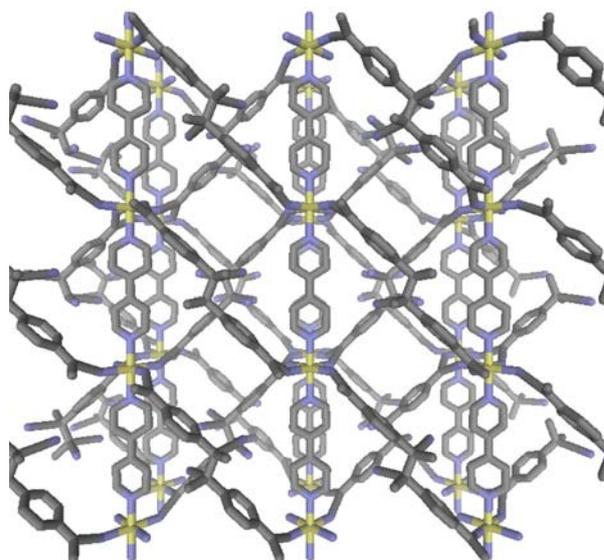


Fig. 1. Crystal structure of a porous coordination polymer, 1.

実験： 微量試料により統計精度の高いデータを測定するためには長時間の測定時間が必要となり、同時に全回折パターンを測定できる2次元検出器イメージングプレートを用いた測定が威力を発揮する。よって、イメージングプレートを用いた透過法により測定を行った。また、気体分子の吸着実験はガラスキャピラリーに封入した吸着母体（多孔性金属錯体）をゴニオメーターに取り付け、そこへ圧力調整器を通したラインを接続しそこから気体分子を導入した。これにより、粉末試料のガスおよび蒸気雰囲気圧力を制御し、90Kの低温から室温までの温度を制御を行い、高い角度分解能でかつ統計精度の高いデータを得ることに成功した。本研究によって、構造柔軟性を有する多孔性金属錯体の吸着挙動を構造的に追跡することに成功した。

結果、および、考察： 単結晶 X 線構造解析の結果から、今回用いた多孔性錯体 1 は Zn(II)の equatorial 位に 4 つの TCNQ 二量体、axial 位に 2 つの bpy が配位した構造をしており、ab 平面に平行な 2 次元のものとして c 軸に平行な 1 次元の二種類の細孔を有しており、前者にゲストであるベンゼンが強く保持されることが明らかとなっている。1 の酸素吸着等温線を測定したところ、酸素がある相対圧で急激に吸着される興味深い、吸着挙動が観測されている (Fig. 2)。これは、構造または電子状態の柔軟性に起因するものと考えられるが、この特異的な酸素吸着状態を解明するために、BL02B2 の回折計を用い、吸着等温線のステップ部分にあわせた圧力でゲストを導入し、その構造情報を得ることを試みた。得られた回折パターンから、酸素の吸着量に伴いその結晶構造が非常に柔軟に変化していることを示唆する結果が得られた。今後、得られたデータをより詳細に解析し、Rietveld 法によりその構造情報を検討するとともに、MEM に吸着状態における電子状態についても検討する。

今後の課題： 今回用いた錯体のように構造柔軟性とゲスト分子を強く拘束しうる相互作用部位を持ち、これらを利用することで特異的な吸着現象を実現する物質は、今後、分離技術といった実用面での展開も期待でき、その詳細な吸着メカニズムや相互作用部位の効果を解明することは、ターゲットとなる分子に合わせた多孔体の設計を可能にし、材料化学、ひいては産業界にも多大な影響を与えうる。本課題によって、この試料の選択的吸着挙動は、細孔構造の変化とゲストとの電子的な相互作用が複合的に働き、分子認識を可能にしていることが示唆された。そこでその他のゲスト分子に対してどのような

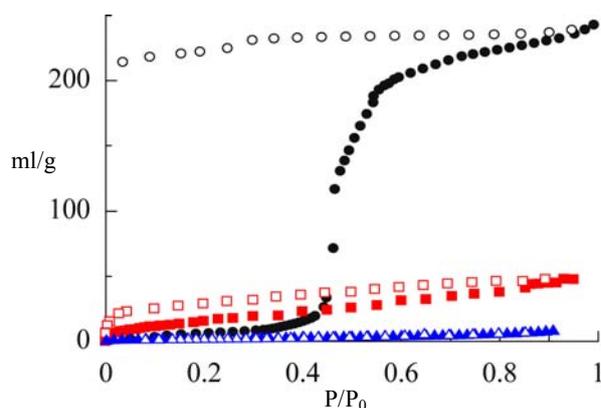


Fig. 2. Sorption profile of 1 at 77K: (circle: O₂, square: CO₂, triangle: N₂).

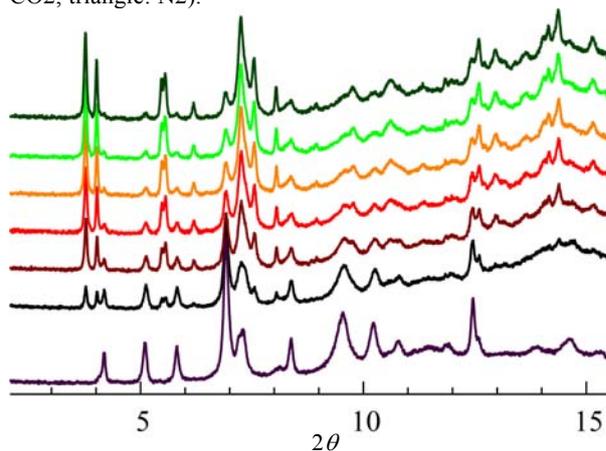


Fig. 3. Variation with time of the powder diffraction pattern of 1 under 1 atm of O₂.

挙動をとるのか、特に電子スピンを有する分子に対して同様の挙動が観測できるかなど、その相互作用に着目した、吸着状態のその場観測などを計画している。

参考文献

- 1) S. Shimomura, S. Horike, R. Matsuda, S. Kitagawa, *J. Am. Chem. Soc.* **129**, (2007) 10990-10991.