

インターディジテイト型多孔性金属錯体の構造と吸着特性 Structures and Adsorption Properties of Interdigitated Type Microporous Metal Complexes

松田 亮太郎^{a,b}, 中川 啓史^c, 下村 悟^c, 北川 進^{a,b,c}

Ryotoaro Matsuda^{a,b}, Keiji Nakagawa^c, Satoru Shimomura^c, Susumu Kitagawa^{a,b,c}

^a 科学技術振興機構北川統合細孔プロジェクト, ^b 京都大学物質－細胞統合システム拠点, ^c 京都大学
工学研究科

^aKitagawa Integrated Pores Project, Japan Science and Technology Agency, ^bInstitute for Integrated
Cell-Material Sciences, Kyoto University, ^cGraduate School of Engineering, Kyoto University

ナノメートルオーダーの細孔を有する柔軟な多孔性金属錯体にはゲストの吸脱着に応答して構造変換が可能であり分子の捕捉や分離といった機能への応用が期待されている。本研究では、二次元シートが相互嵌合した、インターディジテイト構造を有する多孔性金属錯体 (CID-X) を合成し吸着特性の評価を行った。ipa (= isophthalic acid) および、NO₂-ipa を用いて CID-H および CID-NO₂ を合成し、結晶構造解析によりインターディジテイト構造を形成し、一次元蛇腹型細孔を有していることを明らかにした。195K における二酸化炭素吸着測定を行った結果、CID-H は Type I の吸着プロファイルを描くのに対し、CID-NO₂ においては $P/P_0 = 0.013$ で吸着開始圧が観測された。

Recently, the flexible porous coordination polymers attract attentions to the chemists due to their unusual guest responsive structural transformation. In this report, several interdigitated type microporous coordination polymers constructed from interdigitating of the 2D sheets were synthesized and adsorption properties of those compounds were measured. The compounds have bellows shaped 1-dimensional channels confirmed by X-ray structural analyses. It was found that the CID-H clearly showed Type-I profile in the CO₂ sorption isotherm, whereas the CID-NO₂ showed gate-opening type guest inclusion at 0.013 of P/P_0 .

キーワード：吸着、X線構造解析、多孔性金属錯体

背景と目的：金属イオンと多座の有機配位子を自己集積させることでナノメートルサイズの細孔を有する多孔性金属錯体を得ることが出来る。多孔性金属錯体は、高い規則性、設計性、構造柔軟性などといった特徴を有しており、それを活かした研究が近年盛んに行われている。その中でも、一部の多孔性金属錯体では、ゲスト分子の吸脱着に応じて結晶性を保ちつつ構造が柔軟に変化するというこれまでの多孔性材料には見られない現象が確認されており、その現象を利用することで従来の多孔性材料とは異なるメカニズムによる分子補足や分離といった機能

への応用が期待されている。¹特に、分離への応用に対し、構造柔軟性に由来する現象の一つである、一定の圧力に達することで吸着を開始する現象が非常に有効であると考えられている。本研究では、亜鉛イオンと bpy (= 4,4'-bipyridyl)、および X-ipa(イソフタル酸誘導体)を自己集積させることで二次元シートがかみ合った構造、すなわちインターディジテイト (相互嵌合) 構造を有する多孔性金属錯体(CID)を合理的に合成し、構造と吸着との相関を見出し、吸着開始圧の制御を行った。

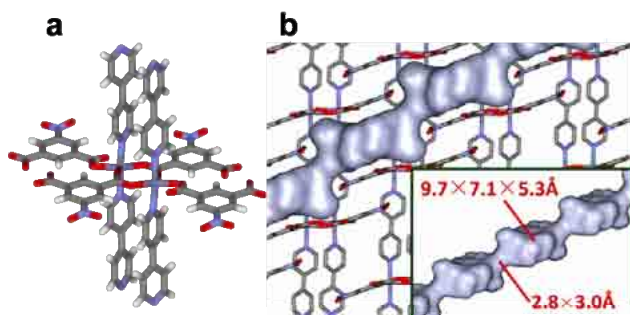


Fig.1, a) The coordination environment of CID-NO₂, b) 1-dimensional structure of CID-NO₂

実験：硝酸亜鉛(II)六水和物、X-ipa、bpy を用いて、様々な多孔性錯体 (CID)を合成し、単結晶構造解析により構造を決定した。次に、CID に様々な吸着質を吸着させた状態での XRPD 測定を行い、吸着質に応じた構造柔軟性を有していることを確認した。また、CID を用いて気体分子や溶媒分子の吸脱着特性を評価した。特に、気体として酸素、窒素、超臨界流体として二酸化炭素、溶媒分子として水を選択し、単成分の吸着等温線の測定をそれぞれ行った。In-situ 粉末 X 線回折測定は SPring-8、BL02B2 ラインにおいて行った。

結果と考察：X 線結晶構造解析の結果、CID-NO₂ [Zn(nipa)(bpy)]_n(nipa = 5-nitroisophthalate) は CID-H (= [Zn(ipa)(bpy)]_n)² と同様の構造を有していることが明らかとなった。(Fig. 1) 亜鉛イオンのアキシアル位に bpy、エカトリアル位に X-ipa がそれぞれ配位することで二次元シートを構築し、そのシート同士がかみ合うような形でお互いにスタックすることで集積構造を形成しており、内部に一次元蛇腹型細孔を有していることが分かった。また、その細孔径は吸着質に対し非常に狭くなっているところがあるため、吸着するためには構造変化を伴わなければならないことが明らかとなった。さらに、結晶構造を詳細に検討したところ、CID-H に比べ、

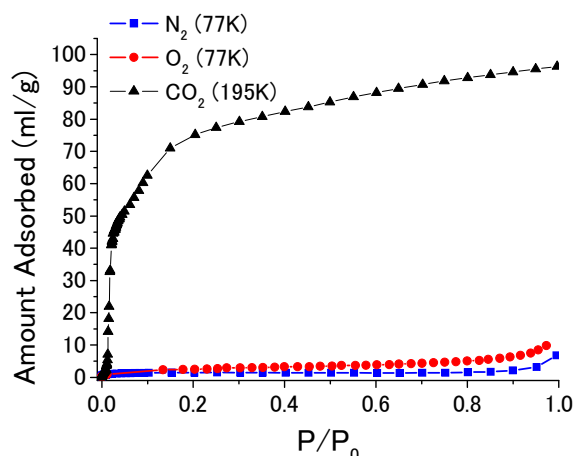


Fig.2, Adsorption isotherms of CID-NO₂

CID-NO₂ の方が、シート間の相互作用が強いため構造変化を起こしにくく、そのため吸着開始圧もより高压側にシフトすることが予測された。

単成分吸着測定から、どちらの錯体においても、77K において窒素、酸素は吸着しないことが確認された。しかし、195K における二酸化炭素の吸着実験において、CID-H は低压から立ち上がる Type I の吸着プロファイルを示したが、CID-NO₂ は $P/P_0 = 0.013$ で吸着開始圧が観測された。(Fig. 2)さらに、25°Cにおける水吸着においては CID-H は $P/P_0 = 0.60$ で吸着開始圧が見られ、CID-NO₂ ではより高压側である $P/P_0 = 0.84$ で吸着開始圧が確認された。この挙動は、結晶構造による予測と良い一致を示しており、シート間相互作用を変化させることで吸着開始圧を制御することが可能であることを見出した。

本研究の結果は、ナノサイズの細孔を有する柔軟な多孔性金属錯体が非常有用な吸着分離材料であることを示すものと考えられる。

参考文献

- [1] R. Matsuda, R. Kitaura, S. Kitagawa, Y. Kubota, T. C. Kobayashi, S. Horike, and M. Takata, J. Am. Chem. Soc., 126, 14063 (2004), [2] S. Horike, D. Tanaka, K. Nakagawa, and S. Kitagawa, Chem. Commun., 3395 (2007)