

有機-無機複合体固体を用いた新しい吸着現象に関する研究

## Study on Novel Adsorption Behavior of Coordination Polymer Solid

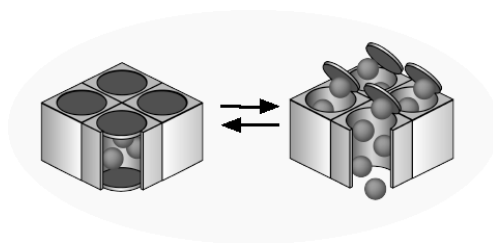
代表研究者 静岡大学 近藤 満 Shizuoka University Mitsuru KONDO

Porous materials such as graphite and zeolites are known to show unique functions such as catalysis, ion exchanges, and molecular separation, and so on, in which these functions are caused by inclusions of guest molecules in the channels. A new porous material that mechanically *closes* and *opens* their channels responding to the temperature was developed. This material is made up of nickel(II) ions and organic parts. This material mechanically stores guests in the *closed* channels below  $-20^{\circ}\text{C}$ , and then releases them above the temperature. This novel function presented here would explore new porous functions such as molecular storages and molecular transportation.

### 研究目的

金属錯体は金属イオンと配位子の組み合わせにより多様な配位構造を形成することが知られる。特に金属間を有機配位子で無限に架橋させた高分子構造を有する金属錯体は、それらの配位構造に基づいた多様なネットワーク構造形成が可能となる。これらの金属錯体分子の集積化によって得られる構造体は、非常に均一なマイクロチャンネル構造を設計、制御できる点に特徴がある。とりわけ、光、温度、圧力、磁気などの外部刺激に特別な応答性を示す錯体や、チャンネル内に取り込んだゲスト分子に応答してチャンネル構造を自由に変化させることが可能な分子骨格が新しい多孔性骨格として期待されている。

これまでに、温度変化によって骨格構造を変化させる多孔性配位高分子について、室温よりも高い温度で細孔内のゲスト分子を放出し、同時にチャンネル骨格を収縮させる例が報告されている。しかし、細孔内部にゲスト分子を保持したまま、温度変化のみで骨格構造を可逆的に変化させる配位高分子はこれまでに例がなかった。そこで私は温度変化によって可逆的にチャンネルを開閉できる多孔性配位高分子の合成とその性質解明、応用に取り組んだ (Figure 1)。

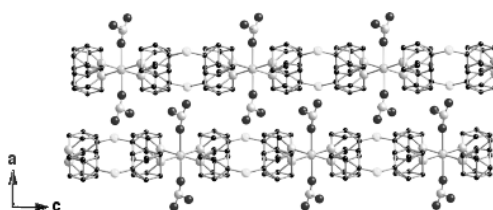


**Figure 1.** Channel Opening by External Stimuli

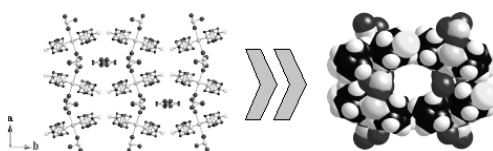
## 研究経過

### 一次元チャンネル構造を形成する Ni-dps 錯体

Ni-dps 錯体の形成するチャンネル内にエタノールを導入した時、チャンネルのサイズは  $4 \times 4 \text{ \AA}$  であり、他の溶媒分子も取り込む可能性があった (Figure 2)。そこで、系統的にエタノールと同じ直鎖状の分子の取り込みを検討した。始めにメタノール溶媒による結晶化に取り組んだが、目的のチャンネル構造は形成されなかった。また、直鎖が長くなるにつれて、結晶性は一層悪く、粉末 X 線構造解析においてピークもほとんど出なくなり、限りなくアモルファスに近い生成物となってしまった。そこで、直鎖の一級アルコール炭素鎖中にエーテル基を取り入れた 2-メトキシエタノールで結晶化を検討したところ、良質な単結晶を単離し、構造解析をすることができた (Figure 3)。



**Figure 2.** One-dimensional Structure of Ni-dps complex at 25 °C



**Figure 3.** Closing Channel Structure of Ni-dps complex Including 2-Methoxyethanol at 25 °C

熱重量(TG)測定の結果、チャンネル内部に取り込まれている 2-メトキシエタノール分子は約 130°Cで完全に放出されることが明らかになった。このゲスト分子が取り除かれた後の構造は、粉末 X 線構造解析によりチャンネルがつぶれた構造であることがわかった。また、示差走査熱量(DSC)測定の結果、-18°C前後と-21°C前後に可逆的な発熱および吸熱ピークが観測された(Figure 4)。そこで、-40°Cで単結晶構造解析を行い、室温における構造と比較を行った。その結果、-20°C付近を境にチャンネルの構造が変化していることが明らかとなった。室温に比べて低温では、一つおきの一次元鎖が約 0.3Åのスライドを起し、また硝酸イオンがチャンネル内部へ突き出すような回転が起きていた (Figure 5)。

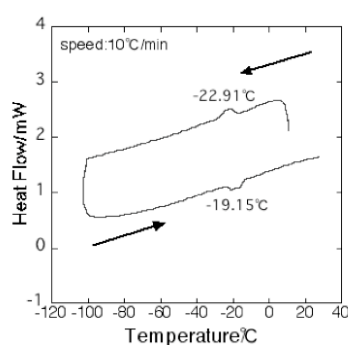


Figure 4. Result of DSC Analysis

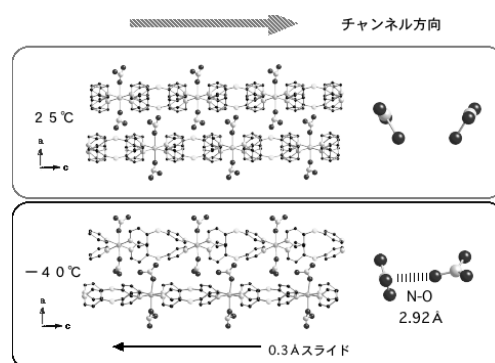
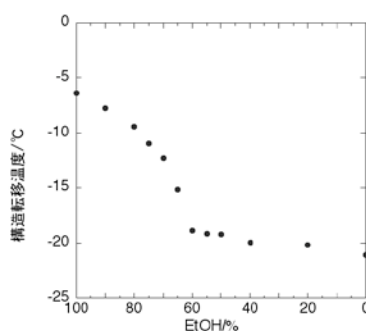


Figure 5. Channel-Opening and -Closing Mechanism

ゲスト分子が構造転移に与える影響を細かく分析するために、エタノールと 2-メトキシエタノールを混合した溶媒を用いて結晶化を行った。これらゲスト混合型の Ni-dps 錯体について、同様の DSC 測定を行った結果、転移温度は混合比に応じて連

続的にシフトしていくことが明らかとなった (Figure 6)。結晶表面に付着した溶媒分子が構造転移温度に与える影響を検討するために、良質な結晶が得られるエタノール含有チャンネルを用いて DSC 測定を行った。まず、真空乾燥によって結晶表面に付着したエタノールを完全に取り除き、表面が乾燥した状態のサンプルを用いて DSC 測定を行った。構造転移温度に変化は見られなかった (-6°C前後)。次に、表面を乾燥させた結晶を異なる溶媒中に浸し、表面に異なる溶媒分子を吸着させた状態で DSC 測定を行った。結果は、やはり構造転移温度に変化は見られなかった (-6°C前後)。なお、この実験において、ゲスト交換機能についても同時に検討を行ったが、チャンネル内部のエタノール分子が他の溶媒分子と交換されることはなかった。これらの結果から、結晶表面に付着した溶媒分子は、構造転移温度に影響を与えないことが明らかとなった。溶媒の混合比を変えることによって転移温度が連続的にシフトする事実は、チャンネル内部にエタノールと 2-メトキシエタノールの 2 種類の分子が同時に取り込まれており、その存在比が転移温度に影響を与えていることを示唆している。

このことを証明するために、転移温度が-6°Cと-21°Cのおよそ中間(-13°C)を示すときの溶媒混合比 (エタノール : 2-メトキシエタノール = 7 : 3) で作成した結晶を用いて NMR 測定を行った。まず、結晶表面に付着した溶媒を完全に取り除くために真空乾燥を行った。その後、表面を乾燥させた結晶を重ベンゼン溶媒中に入れ、回転子を用いて溶媒を攪拌し、ゲスト分子のチャンネル内からの放出を促進した (室温下ベンゼン溶媒中ではチャンネル構造は維持できず、徐々にゲスト分子を放出しながらチャンネルがつぶれていく)。放出されたゲスト分子を含む重ベンゼン溶液の NMR 測定の結果、エタノールと 2-メトキシエタノールの存在比は 1.44 : 1 であった。すなわち、転移温度が-13°Cのとき、エタノール分子は 2-メトキシエタノール分子に比べて 1.44 倍多く取り込まれていることを示している。



**Figure 6.** Structural Transition Temperature Plotted by Guest Molecule Ratio

## 考察

本研究では硝酸ニッケルと配位子 dps によって形成される配位高分子が温度に応答して骨格構造を変化させる性質について、検討を行った。今回、様々な溶媒を用いて結晶化を試みた結果、チャンネル内に取り込んだゲスト分子の種類によって、構造転移温度および構造転移挙動が異なることを明らかにした。構造転移が2つの異なる温度において2段階におこるものについては、そのそれぞれの段階における構造の変化を単結晶構造解析により突き止めることに成功した。

また、2つの異なる溶媒を用いて結晶化を行った場合、チャンネル内には2種類のゲスト分子が取り込まれ、その存在比によって転移温度が連続的にシフトしていくということを見いだした。興味深いことに、単独では一次元チャンネル構造を形成できない溶媒を2つ組み合わせることでも、一次元チャンネル内にゲスト分子として取り込むことが可能となった。ただし、ゲスト分子がある一定の長さを超えてしまうと、一次元チャンネル構造が形成できても、温度変化による構造転移を起こさなくなってしまう。それらを別にすれば、ゲスト分子の種類に応じてその固有の温度で構造転移を起こすことが今回の研究により示されたと言える。

## 研究発表

1. 宮澤誠、高橋英明、志水勇介、近藤 満 「温度に応答してチャンネルを開閉させる一次元型ニッケル

錯体の合成と性質」、第 58 回錯体化学討論会（金沢大学、2008）

## 誌上发表

1. M. Kondo, M. Amano, T. Iwase, M. Miyazawa, S. Yasue, K. Maeda, F. Uchida “Interlayered Host Created

by Assemblies of Monomeric Nickel Complex with Imidazole-4-acetate Chelate Ligands”

*Chem. Lett.* **2008**, 37, 992-993.

2. M. Miyazawa, Y. Irie, K. Kashimoto, N. Nishina, M. Kondo, S. Yasue, and F. Uchida “Syntheses,

characterizations, and redox behaviors of new self-assembled metal complexes with bridging ligands

incorporating chalcogen sites” *Inorg. Chem. Commun.* **2009**, in press.