

非平衡現象を利用した細孔体合成と未知構造解析

Porous materials syntheses at non-equilibrium condition and the ab initio structure determination

東京工業大学 河野正規

本研究の目的は、自然界が非平衡な現象を利用して高次な機能を発現していることに着目し、非平衡系でのものづくりを行うことである。従来、細孔性ネットワーク錯体は、その設計性・高機能性から新材料として期待されているものの、ほとんど平衡系で作られてきた。そこで、革新的な細孔空間の構築のためには、新たな方法論が必要である。非平衡系では、原理的に最安定構造が形成される前に速度論的に骨格が組みあがるため、通常よりホスト骨格内の分子間相互作用の少ない構造が必然的に生成する。結果として、より大きな細孔が生成し、かつ細孔体の特性を決定付ける細孔表面に相互作用を有する部位を露出させることができるため、従来法では達成できない機能性細孔空間を創生できる。非平衡生成物の科学は、構造解明が困難なため、いまだ未開拓の領域であり、大きなブレークスルーが期待される。

申請者は、本原理を立証するために銅ハロゲンキュバン型錯体と堅牢な配位子を用いて速度論的に細孔性ネットワーク錯体を選択的に合成することを検討した。銅ハロゲンキュバン型錯体の銅ハロゲンユニットは溶液中で結合の組み換えが容易に起こることから、あえてネットワークのコネクターとして選択した。銅ハロゲンユニットは不安定なコネクターにもかかわらず、速度論的にネットワーク化することで相互作用部位であるハロゲンが細孔（細孔径約 6 Å）内に露出したネットワーク錯体を狙い通り選択的に生成させることに成功した。一方、熱力学的生成物にはより小さな細孔（細孔径約 4 Å）が形成され、また細孔内に相互作用部位であるハロゲンが露出していないことを明らかにした。そこで、相互作用の有無による細孔の特性の違いを評価するために、ヨウ素の吸着実験を行った。熱力学的ネットワーク錯体は、450 K まで、速度論的ネットワーク錯体は 380 K までヨウ素を細孔内に保持できることが分かり、優れたヨウ素吸着材として機能することを明らかにした。X 線構造解析により、それぞれの細孔は細孔のキャピラリー効果（物理吸着）と相互作用部位との結合形成（化学吸着）により、昇華性のあるヨウ素を高い温度まで保持できることを明らかにした。さらに、それぞれの細孔の特性を解明するために、反応性に富む硫黄小分子を非平衡下で捕捉し、その逐次反応を X 線回折により直接観察することにより検討した。硫黄粉末とそれぞれの細孔性ネットワーク錯体を Z 型ガラス管にそれぞれ離してセットし、真空下で封入した。ネットワーク錯体の結晶は 300 K に保ち、硫黄粉末をガスバーナーで熱分解することで反応性に富む硫黄小分子の蒸気を生成し、室温で細孔への捕捉を行った。硫黄を捕捉した単結晶を 250 K まで冷却後 X 線回折データを測定し、その後 300 K、350 K、400 K、300 K と温度を変化させ、それぞれの温度で X 線回折データを測定し、逐次反応を直接観察した。熱力学的ネットワーク錯体では、サイズ選択的に S₂ が包接されていることを X 線構造解析および振動分光法により確認した。さらに、通常気体の S₂ が 400 K まで安定に包接されていることを確認した。一方、速度論的ネットワーク錯体では、250 K で S₂ と bent-S₃ の存在を確認し、さらに相互作用点であるヨウ素上に S₂ が化学吸着し、昇温とともに cyclo-S₃²⁺へと変化し、最終的に bent-S₃へと変化していくことを X 線構造解析・振動分光法・理論計算により解明した。cyclo-S₃²⁺はすでに報告例のある SiS₂ と等電子構造であることから妥当な結果であり、その存在を世界で初めて明らかにした。

以上のように、非平衡下でネットワーク化を制御することにより相互作用点を生成し、相互作用点上でこれまで知られていなかった現象を見出すことに成功した。貴財団のご支援に厚く御礼申し上げます。