

柔軟な金属クラスターからなる多孔性結晶へのゲスト吸着挙動

(京大 iCeMS) ○佐藤弘志・松田亮太郎・北川進

< 緒言 > 多孔性配位高分子 (porous coordination polymer: PCP) または金属-有機構造体 (metal-organic framework: MOF) と呼ばれる新たな多孔性材料が近年注目を集めている。これらの材料は、金属イオンと有機配位子の組み合わせにより多種多様な構造体を設計、合成できることに加え、柔軟な構造に基づく特異な吸着現象に興味を持たれている。我々は、従来「堅い」ものと考えられてきた金属クラスターの中には、ゲスト分子の吸着に伴い柔軟な構造変化を示すものがあることを見だし、その特異な吸着現象を明らかにしてきた。本発表では、銅二核ユニットを基本骨格に持ち、水吸着に伴い構造変化を示す新規 PCP について発表する。

< 実験・結果 > 二価銅イオン (Cu^{2+}) と様々なイソフタル酸誘導体 (H_2ip) とを混合することにより、新規 PCP ($[\text{Cu}(\text{ip})(\text{H}_2\text{O})](\text{guest})_n$) を合成し、その構造を単結晶 X 線構造解析により明らかにした。その一例として、5-メチルイソフタル酸 (H_2mip) から得られた PCP 1 ($[\text{Cu}(\text{mip})(\text{H}_2\text{O})](\text{guest})_n$) の結晶構造を、右図に示す。アキシナル位に配位水を有する銅二核ユニット (Fig. 1a) が mip により架橋されることで構築された二次元シート構造が積層することで、細孔径の異なる2種類の1次元チャンネル (Fig. 1b) が形成されていることがわかる。配位水および細孔内に含まれるゲスト分子は加熱処理することで容易に除く事ができる。乾燥状態の PCP 1 について、様々なゲスト分子の吸着挙動を調べたところ、水吸着において特徴的な階段状の等温線を与えた (Fig. 1c)。水蒸気雰囲気下での X 線回折測定などの結果から、階段状等温線は、銅二核ユニットの結合開裂、再形成を含むダイナミックな構造変化に起因していることが明らかとなった。本発表では、吸着挙動に与えるイソフタル酸誘導体の置換基効果などを含め、詳しい吸着機構について発表する予定である。

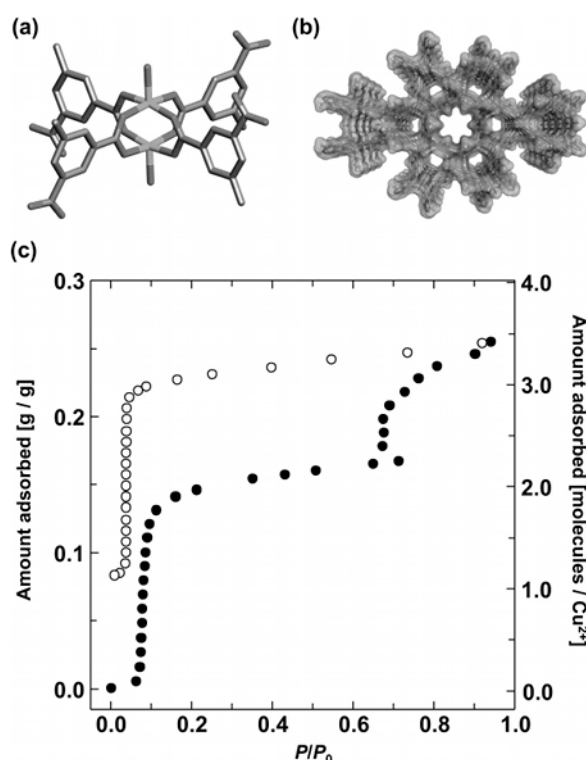


Fig. 1 (a) Coordination environment of a Cu paddle-wheel unit in PCP 1. (b) 1-D channels in PCP 1. (c) Stepwise sorption isotherms (filled; adsorption, open; desorption) of water in PCP 1.

Sorption behavior of porous crystals composed of flexible metal clusters

H. SATO, R. MATSUDA, S. KITAGAWA (Institute for Integrated Cell-Material Sciences, Kyoto Univ., hsato@icems.kyoto-u.ac.jp)

Porous coordination polymers (PCPs) or metal-organic framework (MOFs), as a new class of microporous materials, have attracted the attention of chemists because of the great practicality of regular nano-sized spaces prepared by simply mixing their organic and inorganic molecular components which results in their finding superior properties. The structural flexibility is one of important characters of PCPs. The structural transformations in response to a critical amount or specific characteristics of guest molecules provide excellent case studies for the investigation of structural dynamism in PCPs. Here we report new flexible PCPs that show large structural transformation in response to the adsorption of specific guest molecules.