

環状六核銅錯体とポリ酸からなる多孔性集積構造と ゲスト吸着特性の相関

九大院理

○河村拓哉, 知北大輝, 楊喆, 大場正昭

Correlation between Guest Adsorption Properties and Porous Assembled Structures Consisting of Cyclic Hexacopper Complexes and Polyoxometalates

○Takuya Kawamura, Daiki Chikita, Tetsu You, Masaaki Ohba

Department of Chemistry, Graduate School of Science, Kyushu University, Japan

【Abstract】 Polyoxometalates (POM) are anionic metal oxide clusters that have attractive electrochemical property and catalytic ability. Recently, porous frameworks including POM have been studied aiming for application for adsorbents, heterogeneous catalysts, and so on. Such porous frameworks including POM are known as POM-OF (POM based Open Frameworks) and POM-MOF (POM based Metal Organic Frameworks). However, these systems still have problems in terms of difficulty of structural control and synthesis. To easily construct porous frameworks including POM, we attempted to integrate POM and cyclic complexes as porous ionic crystals. The ionic crystals formed a layered structure based on cyclic hexacopper complexes and POMs located between the layers. These porous assembled structures were changed depending on the type of POM, and each ionic crystals exhibited guest adsorption properties. In this research, we investigated the correlation between their structures and adsorption properties.

【序】 アニオン性金属酸化物オキソクラスターである Polyoxometalate (POM) は、優れた電気化学特性や触媒活性を持つものが知られており、機能性化合物の構成成分として注目を集めている^[1]。近年では、POM を多孔性構造に組み込んだ複合体の、吸着剤や不均一触媒への応用が検討されている。例えば、POM を骨格構成成分とした POM-OF (POM based Open Frameworks) や、MOF の細孔中に POM を組み込んだ POM-MOF (POM based Metal Organic Frameworks) などが知られているが、これらの系では構造の設計性と制御や合成の煩雑さの面で課題が残されている^[2]。そこで、より簡便な POM を含む多孔性構造の構築を目指し、内部空間を有する環状錯体をカチオンとして用いて POM と集積化させることで、多孔性イオン結晶として POM 複合体を合成することを試みた。本研究では、環状六核銅錯体と構造や電荷の異なる種々の POM を組み合わせ、様々な構造の多孔性イオン結晶を合成し、その構造とゲスト吸着特性の相関を調べた。

【方法 (実験・理論)】 長さの異なる二種類の配位子 HL1 と HL2 を設計・合成し、これらと Cu^{2+} イオンとの自己集積により、環状六核銅錯体 $[\text{Cu}_6\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{ClO}_4)_6 \cdot n\text{solv}]$ ($\text{Cu}_6\text{Ln_ClO}_4$) を合成した (Fig.1)。 $\text{Cu}_6\text{Ln_ClO}_4$ は、環状錯体が並んだシート間に対イオンとして ClO_4^- が存在し、空

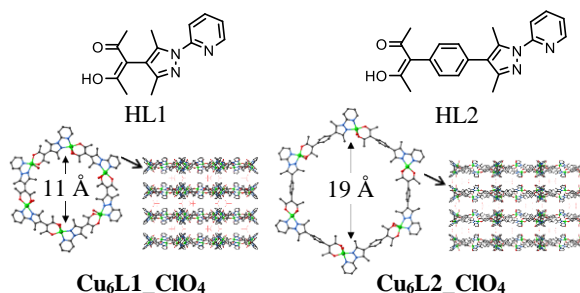


Fig. 1. Structures of $\text{Cu}_6\text{Ln_ClO}_4$

隙率が **Cu₆L1_CuO₄** で 39.9 %、 **Cu₆L2_CuO₄** で 60.9 % の多孔性構造を形成していたが、真空加熱処理により脱溶媒してアモルファス化した。そこで、より安定な多孔性構造の構築とゲスト相互作用部位の導入を目的に、シート間への POM の導入を提案した。Cu(ClO₄)₂·6H₂O と HL_n 及び種々の POM を DMSO/MeOH 中で混合して静置することで、環状錯体と POM からなるイオン結晶を自己集積的に得た。これらのイオン結晶について、単結晶 X 線構造解析によりその構造を決定し、ゲスト吸着特性を評価した。

【結果・考察】 配位子 HL1 と 3 価の Keggin 型 POM である [PMo₁₂O₄₀]³⁻ を用いると、環状錯体 [CuL1(DMSO)]₆⁶⁺ が並んだシート間に POM が位置した、多孔性イオン結晶 [CuL1(DMSO)]₆[PMo₁₂O₄₀]₂·*nsolv.* (**Cu₆L1_PMo₁₂**: 空隙率 35.1 %) が形成された (**Fig. 2**)。また、より長い配位子 HL2 を用いると、より空隙率の高い (57.0 %) 同形の多孔性イオン結晶 **Cu₆L2_PMo₁₂** が得られた。これらの構造は安定であり、真空加熱処理による脱溶媒の後も、その規則的構造を維持した。201 K における CO₂ 吸着測定の結果、**Cu₆L1_PMo₁₂** に比べて、環状錯体の内径を大きくした **Cu₆L2_PMo₁₂** では CO₂ 吸着量が多くなり、ゲスト吸着能が向上した。これは空隙率の増加に加えて、細孔が大きくなることで、相互作用サイトと予想される POM に CO₂ 分子がアクセスしやすくなったためと考えられる。

HL1 と 4 価の Anderson 型 [Mo₈O₂₆]⁴⁻ を用いた場合は、溶液中で [Mo₈O₂₆]⁴⁻ が分解して生じた Lindqvist 型 [Mo₆O₁₉]²⁻ が環内部に、[Mo₈O₂₆]⁴⁻ がシート間に位置した、異なる POM を有する多孔性イオン結晶 [CuL1(DMSO)]₆[Mo₆O₁₉][Mo₈O₂₆]₂·*nsolv.* (**Cu₆L1_Mo₆Mo₈**: 空隙率 42.6 %) が得られた (**Fig. 3**)。 **Cu₆L1_Mo₆Mo₈** は、環内部に [Mo₆O₁₉]²⁻ が存在するために空隙率は減少したものの、ゲートオープン型の CO₂ 吸着挙動を示した。この多段階吸着およびヒステリシスを伴う吸脱着曲線は、CO₂ 吸着による構造変化、ならびに CO₂ との強い相互作用を示唆している。この結果から、環内部に [Mo₆O₁₉]²⁻ が取り込まれて形成された細孔壁が、CO₂ との相互作用サイトとして有効に機能したと言える。現在、*in situ* PXRD 測定装置を用いて、真空下及びガス雰囲気下における構造変化を追跡し、ゲスト吸着と構造変化の関連を詳細に検討している。

以上、多孔性イオン結晶への POM の導入により、構造安定性及び CO₂ 吸着能が向上した。さらに、環状錯体の内径や POM の種類により、多孔性構造ならびに POM の空間配置を変えることで、その吸着特性を大きく変えることに成功した。現在、価数と形状を系統的に変えた POM の導入により、多孔性イオン結晶の構造とゲスト吸着特性の制御を進めている。

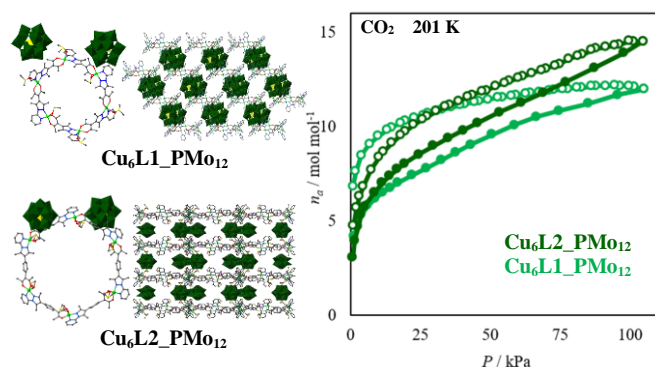


Fig. 2. Structures and CO₂ adsorption/desorption isotherms of **Cu₆L_n_PMo₁₂**

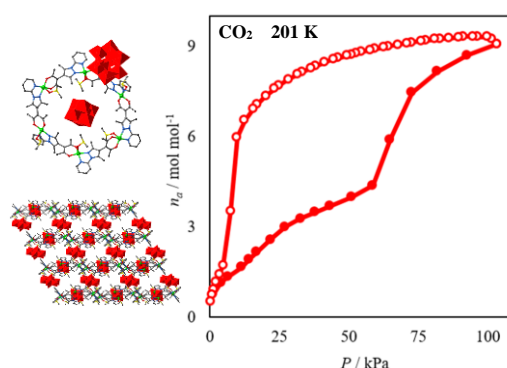


Fig. 3. Structures and CO₂ adsorption/desorption isotherms of **Cu₆L1_Mo₆Mo₈**

【参考文献】

- [1] S. Wang and G. Yang, *Chem. Rev.*, **115**, 4893 (2015).
- [2] L. Cronin *et al.*, “Comprehensive Inorganic Chemistry II”, Elsevier, 241 (2013)