

平成21年 5月 15日現在

研究種目：特別研究促進費

研究期間：2008～2008

課題番号：20900115

研究課題名（和文）

希土類錯体を用いた無機 - 有機ハイブリッド材料の創製

研究課題名（英文）

Development of Inorganic-Organic Hybrid Materials with Rare Earth Complexes

研究代表者

氏 名：佐藤 峰夫（SATO MINEO）

所 属：新潟大学・自然科学系・教授

研究者番号：30149984

研究成果の概要：

無機 - 有機複合体は、無機の骨格中へ有機分子あるいは遷移金属錯体などを取り込み、一次元～三次元まで様々な構造を持つ化合物であり、無機成分の硬さと有機成分の柔軟さを備えた新しい材料への可能性をもっている。本研究では、大きなイオン半径を有する希土類元素の特徴を生かして、構造的に制御されたナノサイズの細孔を有する希土類含有無機 - 有機複合体の合成を検討した。その結果、ピロジン-2,4-ジカルボキシレートなどを用いた新規な希土類ハイブリッド化合物を合成し、その比表面積が $400\text{m}^2\text{g}^{-1}$ に達することを見出した。この希土類含有無機 - 有機複合体には新しい吸着剤としての可能性を有することがわかった。

交付額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	700,000	0	700,000
年度			0
年度			
年度			
年度			
総計	700,000	0	700,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・無機材料・物性

キーワード：無機 - 有機ナノコンポジット、希土類錯体、蛍光体、エネルギー移動

1. 研究開始当初の背景

無機 - 有機複合体は、無機の骨格中へ有機分子あるいは遷移金属錯体などを取り込み、一次元～三次元まで様々な構造を持つ化合物であり、無機成分の硬さと有機成分の柔軟さを備えた新しい材料への可能性をもっている。ゼオライトやリン酸アルミニウムなどでは達成できないナノサイ

ズの空孔を創生する目的で、バナジウムを無機骨格とする無機 - 有機複合体の合成が盛んにされている。

2. 研究の目的

これまでのd遷移元素を内包した無機・有機複合体の構造では、一次元鎖、二次元層状構造、三次元トンネルネットワーク構造、或

は高次構造として数ナノ～数十ナノの大きさを持つ細孔を持つなど、構造的に極めて多様性を有している。このような空間に希土類錯体がどのように配置されるのかは非常に興味もたれるところでもあり、また希土類錯体に起因した新規な分子認識機能、センサー機能の創製も期待できる。本研究では次の研究課題を提案する。

- (1) 希土類含有無機 - 有機複合体の水分子認識機能メカニズムの解明
- (2) アルコールなどの有機分子のインターカレーションの調査
- (3) 水分子の脱離挿入反応と Eu の発光との関係の調査（蛍光現象を利用した新しいタイプのセンサーの検討）
- (4) 材料としての展開を踏まえて高表面積の付与等の形態制御された試料の合成方法の検（具体的には、水熱合成法に加えてマイクロ波加熱法の検討）

3. 研究の方法

(1) 水熱法による複合体の合成

目的の複合体の合成には、希土類元素への配位子の選択がきわめて重要であることが分かっている。一般に希土類への配位能力は N よりも O のほうが高いので、酸素を配位元素とする配位子を慎重に選択する。現在配位子として dipic (2,6-pyridinedicarboxylate) を用いて、複合体の合成に成功しているが、他の acac (acetylacetonate) や nta (nitrilotriacetic acid) 等も検討する。水熱合成条件を調べる。水熱合成実験は今後相当行う必要があるので、水熱用圧力容器を新たに増やすとともに、加熱用電気炉も新たに必要となる。

(2) 試料の物性評価

物性のうち光学特性としては蛍光特性を中心に、また磁気的性質としては磁化率の温度依存性を中心に検討する。これらの測定に必要な蛍光分光光度計と SQUID 磁気測定装置はいずれも現有しており、それらの研究実績もある。水のインターカレーション反応については、試料の水吸着測定と TG-DTA 熱測定を併用して行う。これに必要な機器は所有している。

4. 研究成果

我々はこれまでの研究において、金属錯体

の配位子として 3 種類の pyridinedicarboxylate (dipic) を用いて数種類の新規希土類含有無機 - 有機複合体の合成を行ってきた。その結果、自己組織的に集合した新しい希土類含有無機 - 有機複合体 $\text{NaEu}(\text{C}_7\text{H}_3\text{NO}_4)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 等をはじめとする数種類の新規化合物を水熱法により合成することができ、それらの物性として主に蛍光特性と熱的安定性を系統的に調査してきた。2,6-dipic を配位子として用いた場合には主に一次元鎖を有する複合体、3,5-dipic を配位子として用いた場合には大きな孔を有する 3 次元骨格を持つ複合体を与えた。中でも、 $[\text{Ln}_2(\text{dipic})_3(\text{DMF})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln}=\text{Eu}, \text{Tb}$) の化合物は、180 程度の温度で加熱することにより内包されている DMF 分子が脱離し、結晶内に直径 11 程度の細孔を形成した。

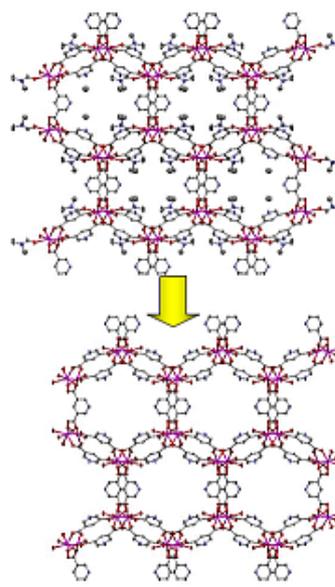


Fig. 加熱に伴う構造変化

この孔には窒素分子をはじめとする単純な気体分子を吸着することがわかった。このように、大きなイオン半径を有する希土類含有無機 - 有機複合体には新しい吸着材としての可能性を有することがわかった。

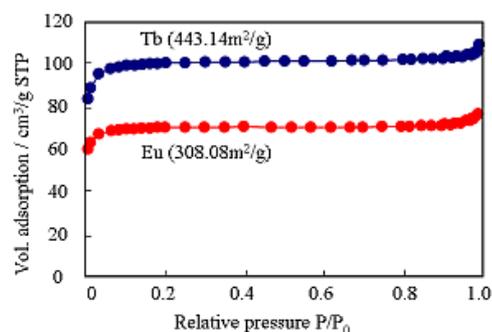


Fig. N₂ adsorption isotherm at 77K for $[\text{Ln}(\text{dipic})_3(\text{DMF})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$

複合体の中でも大きな細孔を持つことが確認された $[\text{Ln}_2(\text{dipic})_3(\text{DMF})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln}=\text{Eu}, \text{Tb}$) の詳細な構造解析 (Eu 化合物の構造が不明であった) とガス吸着特性を検討するとともに、細孔形成のテンプレートとなる有機分子として DMF の代わりに N,N-dimethylacetamide (DMA) を用いて合成した新しい複合体の特性について検討した。その結果、DMF および DMA をテンプレートとして用いることにより、ガス吸着能を示す細孔を有する希土類有機複合体を新規に合成した。合成された複合体中は、有機配位子から希土類発光中心への効率的エネルギー移動による強い発光を示した。さらにこの発光スペクトルと強度は吸着分子の結晶中へ脱離 / 挿入により大きく変化することがわかった。

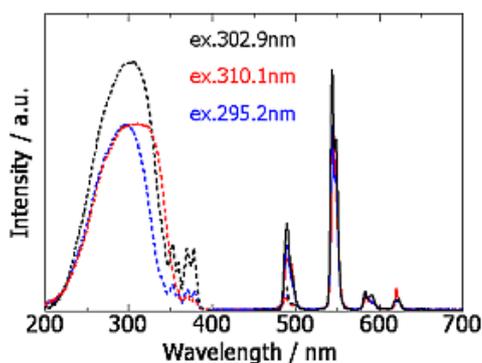


Fig. Emission and excitation spectra of Tb-samples.

この現象を利用して新しいタイプの湿度或はガスセンサーへの展開が期待される。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 6 件)

- (1) One-Dimensional Channels Constructed from Hydrogen Bonding Networks among 4,4'-Bipyridine Units and Water molecules Available for Accommodation of Polyoxomolybdate Clusters, H. Kobayashi, K. Ikarashi, Y. Uematsu, K. Toda, H. Okawa, Zhu Taoyun and M. Sato, *Inorg. Chim. Acta*, 362 238–242(2009).
- (2) One-dimensional coordination polymers of praseodymium(III)-vanadium(V)

complexes with pyridine-2,6-dicarboxylic acid, T. Zhu, K. Murokawa, K. Uematsu, T. Ishigaki, K. Toda, H. Okawa, and M. Sato, *Polyhedron*, in press.

- (3) Synthesis of FePO_4 cathode material for lithium ion batteries by a sonochemical method, Hirokazu Okawa, Junpei Yabuki, Youhei Kawamura, Ichiro Arise, Mineo Sato, *Mat. Res. Bull.*, 43(5), 1203-1208(2008)
- (4) Structure and Luminescence of Sodium and Lanthanide(III) Coordination Polymers with Pyridine-2,6-dicarboxylic acid, T. Zhu, K. Ikarashi, T. Ishigaki, K. Uematsu, K. Toda, H. Okawa, and M. Sato, *Inorg. Chim. Acta*, in press.
- (5) Luminescent Properties of Two Kinds of Newly Synthesized Metal Organic Frameworks(MOFs) Containing Trivalent Europium and Terbium, T. Zhu, K. Uematsu, T. Ishigaki, K. Toda, and M. Sato, *Electrochem. Soc. Trans.*, in press.

[学会発表](計 15 件)

- (1) Eu 及び Tb 含有無機有機複合体の合成と物性評価、佐藤義幸、朱 韜運、上松和義、石垣雅、戸田健司、佐藤峰夫、第 25 回希土類討論会(タワーホール船堀)、2008 年 5 月 29 日、口頭発表[10-14]
- (2) New synthesis method of green emitting oxysulfate phosphor, M. Ohashi, K. Uematsu, T. Ishigaki, K. Toda, and M. Sato, *Pacific RIM meeting on Electrochemical and Solid-State Science* (Honolulu, October 12-17, 2008), Abs. 3192.pdf.
- (3) Long persistence of rare earth doped Ca_2SnO_4 phosphors, T. Ishigaki, A. Torisaka, K. Nomizu, K. Uematsu, K. Toda, and M. Sato, *Pacific RIM meeting on Electrochemical and Solid-State Science* (Honolulu, October 12-17, 2008), Abs. 3216.pdf.
- (4) Effects of selective leaching of bismuth oxide sheets in Sillen-Aurivillius phase on their photocatalytic activities, H.

Hatakeyama, K. Uematsu, T. Ishigaki, K. Toda, and M. Sato, *Pacific RIM meeting on Electrochemical and Solid-State Science* (Honolulu, October 12-17, 2008), Abs. 0131.pdf.

- (5) Synthesis and properties of metal organic framework compounds containing Eu and Tb, Y Sato, T Zhu, K Uematsu, T Ishigaki, K Toda and M Sato, *Materials Science and Engineering Proceedings of IUMRS-ICA 2008 Symposium "AA. Rare-Earth Related Material Processing and Functions"* (Nagoya, December 10-11, 2008), Paper no. AAP-13

など

[その他]

ホームページ等

<http://mukiken.eng.niigata-u.ac.jp>

6 . 研究組織

(1)研究代表者

佐藤 峰夫 (SATO MINEO)

所属 新潟大学・自然科学系・教授

研究者番号：30149984