

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 5 月 22 日現在

機関番号：11301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2012～2013

課題番号：24750057

研究課題名(和文) 高機能吸着・誘電複合材料の創製に向けた強誘電多孔性配位高分子の開発

研究課題名(英文) Design and Synthesis of Ferroelectric Porous Coordination Polymer toward the Development of Functional Dielectric Adsorbent

研究代表者

高坂 亘 (KOSAKA, Wataru)

東北大学・金属材料研究所・助教

研究者番号：70620201

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円、(間接経費) 1,080,000円

研究成果の概要(和文)：多孔性配位高分子は、金属イオンが有機配位子によって架橋されることで構築されるフレームワークを持っており、内部での有機配位子は回転運動等の高い自由度を有する。本研究では、その運動の様子を誘電率として観測し、気体吸蔵に伴う骨格構造の変化を電気信号変化として検出するような、誘電・吸着複合材料の開発に取り組んだ。複数の配位骨格に対する誘電率測定の結果から、ガス吸着と同期した構造変化を伴う化合物が、誘電・吸着複合材料として有望である事が明らかになった。

研究成果の概要(英文)：One of the striking features of porous coordination polymers is their flexibility inside pores. It is well known that organic molecule shows high mobility when no steric hindrance exists around them, and in PCP, enough space for organic ligand to mobile is available because of its porous nature. In this study, we tried to develop novel dielectric materials controlled by gas adsorption, in which molecular motion accompanied with gas adsorption can be detected as electric signals. It was revealed from the dielectric measurement for several frameworks that the compounds showing structural phase transition synchronized with gas adsorption, i.e., gate-opening, are promising material for dielectric materials controlled by gas adsorption.

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・無機化学

キーワード：多孔性金属錯体 誘電特性 電場応答性 双極子ローター

1. 研究開始当初の背景

ゼオライトや活性炭を代表とする、マイクロ孔（直径2ナノメートル以下）を持つ多孔性材料は、分離、吸蔵、触媒といった実用的用途を目的として古くから研究がなされてきた。それら多孔性材料の機能は、ゲスト分子との相互作用の場である細孔表面の性質によって決定づけられる。近年、金属イオンが有機配位子によって架橋されることで構築されるフレームワークを持つ多孔性配位高分子（PCP）または金属-有機構造体（MOF）と呼ばれる新たな材料が登場し、盛んに研究が行われている。PCPやMOFの最も大きな特徴は、設計性の高さである。PCPにおいて細孔の表面を形成するのは主に有機配位子であるため、有機配位子は細孔表面とゲスト分子の相互作用を決定することになる。例えば、北川らは酸化還元活性を持つ分子として有名な、テトラシアノキノジメタン（TCNQ）を架橋配位子として用いることで、電子親和性の高いO₂やNOといったガスにのみ吸着能を示すフレームワークの構築に成功している (*Nat. Chem.* **2010**, *2*, 633)。このようなゲストとホストフレームワークの相互作用は通常、フレームワークが合成された時点で決定されるものであるが、近年、外部刺激によりフレームワークの性質、あるいは構造そのものを変化させ、その前後で吸着特性の変化を発現させるというアプローチが見られるようになってきた。外部刺激として昨今用いられているのは主に紫外光である。紫外光の持つエネルギー（数eV）は、化学結合のエネルギーに匹敵する高いエネルギーであるため、フレームワークの有機配位子の持つ結合そのものと相互作用することが可能である。例えば、Vittalらは細孔フレームを構成する有機分子同士を紫外光照射で二量化させることで、細孔の形状を変化させ、吸着特性が変化することを報告している (*Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 390)。また、北川らは、細孔表面に存在するアジド基を紫外光照射により開殻種であるナイトレンへと変化させ、新たにCO吸着能を発現させることに成功している (*Nat. Mater.* **2010**, *9*, 661)。これらの手法は、新たな吸着特性を、外部刺激を用いることで後から必要に応じて付与できるという、外場応答性細孔の有用性を示した点で大変意義深いものだと考えられる。同時に、光以外への外場、電場や磁場などへの展開は、今後の高機能吸着材料の開発に向けた大きな挑戦課題の一つである。

もう一点、特筆すべきPCPの特徴として、構築要素である有機配位子が高い運動性を有している点が挙げられる。一般に有機分子は、分子ローターに代表されるように、その周囲に立体的な制約がない場合、高い運動性を有していることが知られている (*Acc. Chem. Res.* **2006**, *39*, 413)。PCPはその多孔性からして、有機配位子が自由に運動するため

の十分なスペースを備えており、分子ローターが規則正しく配列した結晶性材料だと言える。PCP細孔内における有機配位子の運動性については、NMR (*Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 7226) や誘電測定 (*Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, *10*, 5188) によってこれまで明らかにされてきた。一方で、分子ローターが電気双極子モーメントを持っており、その配向を外部電場によって制御することが可能であれば、強誘電性が発現する。芥川らは電気双極子モーメントを持つ分子ローターにおいて、強誘電ヒステリシスの観測に成功している (*Nat. Mater.* **2009**, *8*, 342)。しかしながら、PCPにおいてはその配位子の運動性に着目し、優れた誘電特性の発現にまでこぎつけた例はこれまで知られておらず、また、誘電・吸着特性を併せ持つ複合材料として見たときの特性に関しては未開拓の領域であった。

2. 研究の目的

本研究では外部電場応答型細孔・誘電細孔材料の開発を目的とした。PCP内部での有機配位子の運動の様子を誘電応答として観測し、ガス吸蔵に伴う構造の変化を電気信号変化として検出するような誘電・吸着複合材料の開発に取り組んだ。PCPは分子ローターが規則正しく配列した結晶性材料であり、外場応答型細孔を構築する上で電場を外場として選択するのは自然な帰結であり、また基礎学問的な側面からも非常に興味深い。従来の外場である光に比べ、電場は細孔表面の有機配位子の配向・運動性に働きかける程度のものであるため、その影響はゲストの吸着エネルギー（数kJ mol⁻¹）と拮抗してくる。従って、誘電特性と吸着特性は互いに影響し合うと予想される。一般に、分子配向の秩序・無秩序を制御できれば、誘電応答が発現するが、電場がフレームワークに与える影響をより大きなものにするには、電場による協同的配向変化の誘起、すなわち強誘電性の発現が鍵となる。しかし、自然界は電気双極子モーメントを打ち消し合って中性の状態（常誘電相）に落ち着こうとする。双極子の相殺を防ぐためには、結晶構造の対称性を意図的に下げることが肝要である。そこで本研究では、電気双極子を持つ配位子（分子ローター）、金属イオンに加え、構造の対称性を下げる役目を担う配位子の3要素の導入をPCP構築の設計指針とする。対称性低下の手法として、本研究では面不斉によりキラリティーを導入する。強電性を持つPCPでは、外部電場の印加に応じて分子の配向が変化し、従って細孔環境の電場による制御が可能となり、ひいては、吸着特性の外部電場による制御の実現につながるものと期待される。逆に、ゲスト吸着は細孔内の分子ローターと相互作用することから、ゲスト吸着による強誘電性制御の実現が期待される。

3. 研究の方法

(1) 吸着と誘電の複合物性領域の開拓

分子ローターが規則正しく配列した多孔性材料である PCP だが、ゲスト分子が細孔内に入ってきた時の、ローターの応答についてはほとんど先行研究例がなかった。また、大きな誘電応答を誘起するためにはどのような細孔材料が望ましいのか、あるいはどのような置換基の導入が効果的なのか、といった知見は皆無であった。本研究ではジャングルジム型多孔性配位高分子 (Junglegym-Analogue Structure, 以下 JAST と略す。図 1) を中心に、ガスと分子ローターの種類の 2 つを変数として、誘電応答・結晶構造について系統的に検討を行った。JAST は Paddlewheel 型二核金属錯体ユニットをテレフタル酸が架橋した構造を持っており、このテレフタル酸のベンゼン環が分子ローターとして機能する。そこで、様々に側鎖を置換したテレフタル酸を導入し、その結晶構造、ならびに誘電特性について検討を行った。

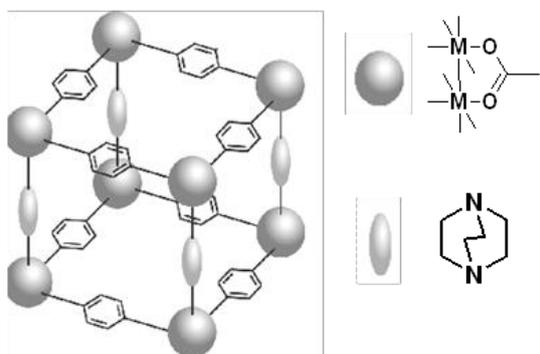


図 1 ジャングルジム型多孔性配位高分子の模式図

(2) 強誘電性を示す多孔性配位高分子の開発と構造・物性の評価

強誘電性を示し得る化合物の合成指針として有機配位子に要求されるのは、(A) 大きな電気双極子モーメントを持ち、分子ローターとして機能すること、および (B) 結晶全体の対称性を低くすること、の 2 つである。前項で述べたとおり、(B) はキラリティーを持つこと、と読み替えられる。本研究では上述の JAST の構築素子に着目した。JAST は金属イオンの他にテレフタル酸誘導体アニオンと中性ピラーの 2 つの有機配位子からなる。本研究では、2 つの部位に (A)、(B) どちらかの役割を課した。(A) 分子ローターの役割を持たせる配位子としては、側鎖置換型の架橋有機配位子を用いた。また、(B) の役割を担う配位子へのキラリティー導入の方法として本研究では面不斉を利用した。得られた配位子と金属イオンを、DMF 等の溶媒中で加熱することで JAST の単結晶試料を合成し、結晶構造解析、ガス吸着能測定によって多孔性を評価し、単結晶試料を用いて誘電率および強誘電ヒステリシスループの測定を行った。

4. 研究成果

(1) 吸着と誘電の複合物性領域の開拓

ジャングルジム型多孔性錯体、 $[\text{Cu}_2(\text{L})_2(\text{dabco})]_n$ ($\text{L} = \text{dicarboxylate}$, $\text{dabco} = 4\text{-diazabicyclo}[2, 2, 2]\text{octane}$) の L を様々に変えたサンプル合成した (図 2)。

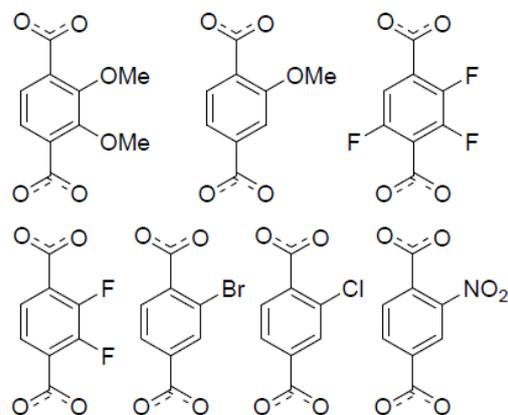


図 2 ジャングルジム型多孔性配位高分子に導入した分子ローター架橋配位子

配位子 L に dmbdc (= 2,3-dimethoxy-1,4-benzenedicarboxylate) を用いた化合物は 400 K において正方晶系のジャングルジム様構造を有しており、配位子中のメトキシ基が 4 サイトにディスオーダーしていた (図 3 a)。300 K から冷却して行くと、280 K 付近から粉末 X 線回折パターンに超格子ピークが観測され、解析の結果これらはメトキシ基のオーダーリングに伴うピークであることがわかった (図 3 b)。

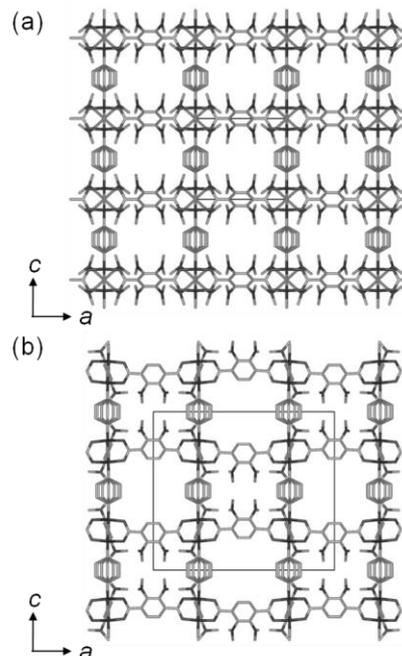


図 3 $[\text{Cu}_2(\text{dmbdc})_2(\text{dabco})]_n$ の結晶構造 (a) 400 K, (b) 100 K.

誘電率測定の結果、室温以下の温度領域において誘電率に周波数に依存しない大きな値

の変化が観測された。これはメトキシ基の配向秩序化を伴う構造転移に起因するものと考えている。一方、配位子 L に R-bdc (R = 2-methoxy-, 2-nitro-, 2-chloro-, 2,3-difluoro-, 2-bromo-, 2,3,5-trifluoro-) を用いた化合物では、誘電率虚部に周波数分散が観測され、配位子が回転運動する際に乗り越えるエネルギー障壁の大きさが 10-30 kJ mol⁻¹ 程度であることが明らかとなった。これらの化合物に CO₂ を吸着させて誘電率の測定を行った所、L に R-bdc を用いたものではエネルギー障壁の大きさの増大が見られたが、L に dmbdc を用いたものでは CO₂ の導入圧に応じて誘電率の値が大きく変化することが分かった。以上のように、ガス吸着と配位子の運動性をリンクさせた誘電材料を得るためには、構造相転移を伴わせることが重要であることが分かった。

以上の知見を基にすると、気体の導入により構造変化が誘起されるような系が、誘電・吸着複合材料としては有望なのではないかと考えられる。我々の研究グループでは、Paddlewheel 型ルテニウム二核錯体と phenazine が交互に架橋された一次元鎖状錯体、[Ru^{II,II}(4-Cl-2-OMePhCO₂)₄(phenazine)] (図 4) が、様々なガスに対する吸着特性を示すことを見出している。

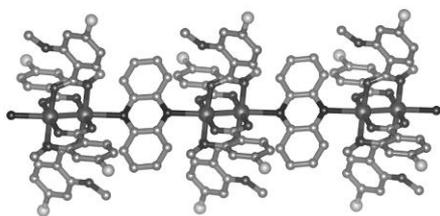


図 4 一次元鎖状錯体 [Ru^{II,II}(4-Cl-2-OMePhCO₂)₄(phenazine)] の結晶構造

また、本錯体はその際に、あるガス圧力を閾値をして構造変化を伴いながらガス吸着を始める事を明らかにしている。そこで本錯体についてについて様々なガス雰囲気下における誘電応答の検討を行った。その結果、誘電率実部の温度依存性に置いて、それぞれの気体の沸点より 30-40K 高い温度付近で急激な誘電率の減少が観測された (図 5)。

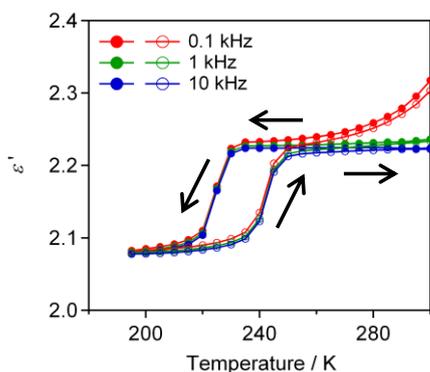


図 5 CO₂ 100 kPa 雰囲気下における誘電率温度依存性

この現象はガス圧に誘起された構造変化と同期して発現していると考えられる。さらに本現象は吸着ガス種、およびガス圧力にも敏感性に依存しており、本化合物における構造変化の状況を電気信号として正確に検出可能であることが示された。

(2) 強誘電性を示す多孔性配位高分子の開発と構造・物性の評価

強誘電の発現を示唆する化合物の合成に成功しているが、再現性の確認など詳細な物性の検討を行っていく必要がある。物質のバリエーションがまだ少ないため、体系的な研究に発展させるため、様々な架橋配位子での単結晶合成を行っていくことが今後の課題である。

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)

[学会発表] (計 3 件)

①高坂 亘、山岸 佳世、宮坂 等、気体吸蔵能を示す Paddlewheel 型 Ru(II, II) 二核鎖状錯体における交流電場応答、日本化学会第 94 春季年会、2014 年 3 月 27 日～2014 年 3 月 30 日、名古屋

②山岸 佳世、高坂 亘、林 宜仁、宮坂 等、アミノ基を導入した Paddlewheel 型 Ru 二核 (II,II) 鎖状錯体のガス吸着特性、第 63 回錯体化学討論会、2013 年 11 月 2 日～2013 年 11 月 4 日、沖縄

③高坂 亘、松田 亮太郎、宮坂 等、北川 進、Crystal Structure and Dielectric Property of Porous Coordination Polymers Having Rotational Organic Modules、MOF2012、2012 年 9 月 16 日～2012 年 9 月 19 日、Edinburgh, UK

6. 研究組織

(1) 研究代表者

高坂 亘 (KOSAKA, WATARU)

東北大学・金属材料研究所・助教

研究者番号：70620201