

一次元銅(I)配位高分子の加熱融解により得られた液体中における 銅イオンの配位数分析

Analysis of Coordination Numbers of Cu(I) Ions Involved in the Liquid State of One-dimensional Cu-coordination Polymer

田部 博康^a, Watcharatpong Teerat^b, 魏 永生^a, 高橋 一輝^c, 堀毛 悟史^{a,b}
Hiroyasu Tabe^a, Teerat Watcharatpong^b, Yong-sheng Wei^a, Kazuki Takahashi^c, Satoshi Horike^{a,b}

^a 京都大学高等研究院物質—細胞統合システム拠点,

^b タイ王国ウィタヤシリメディー科学技術大学院大学, ^c 株式会社デンソー

^a KUIAS-iCeMS, Kyoto University, ^b Vidyasirimedhi Institute of Science and Technology,
^c DENSO CORPORATION

配位高分子は金属イオンと架橋配位子から得られる結晶性固体材料である。配位高分子は通常熱に弱く、加熱により分解する。近年、ある種の配位高分子が加熱により融解し液体になることが報告されている。本研究では、その一つである Cu(I)と 2-イソプロピルイミダゾレートイオンからなる配位高分子に着目し、加熱融解時の Cu(I)周りの配位数変化を XAFS 測定により解析した。その結果、融解後も配位結合が保たれていることがわかった。通常、配位高分子の融解は配位結合の切断を伴うと考えられていたことから、本解析により新たな配位高分子融解メカニズムが存在していることが示された。

キーワード： 金属錯体、有機金属構造体、配位結合、相転移

背景と研究目的：

配位高分子は金属イオンと架橋配位子から得られる化合物群である。近年、配位高分子は、その構造と、ガス吸着特性、導電性、および磁気的性質などの特徴が研究され、固体触媒やナノ材料として注目されている。特に、いくつかの配位高分子は、金属イオンを節、架橋配位子を柱とした立体構造に由来した多孔性構造を有する。

配位高分子は一般的に難溶性の結晶性固体である。配位高分子を数百 °C まで加熱すると、金属イオン—架橋配位子間の配位結合の切断、および架橋配位子の構成成分である有機化合物の燃焼にともない、容易に分解する。近年、ある種の組成や構造を有する配位高分子群は、加熱しても分解せず、液体に相転移することが報告されている[1–3]。これらの配位高分子液体は、金属イオン—架橋配位子間の配位結合が切断された熔融塩状態になっていると考えられている。

我々は銅(I)と 2-イソプロピルイミダゾレートイオンからなる一次元配位高分子について研究を進めてきた (図 1a)。示差走査熱量測定によれば、この配位高分子は 147°C で融解し液体となる (図 1b)。一方、熔融塩では通常見られない液体状態でのブロードな X 線回折 (図 1c) や高い粘性に興味を持って研究を進めてきた[4]。

配位高分子中結晶及び液体中の Cu(I)の配位構造を明らかにするため、SPring-8 BL14B2 にて XAFS 測定を行った。Cu-K 吸収端をターゲットとした透過法で、モノクロ結晶面は Si(111)で測定した。測定に先立ち、ビームライン附属の銅ホイルで波長較正を行った。測定試料は、ビームライン附属のソフトウェアを用いて配位高分子の分子量や密度から算出された比で、窒化ホウ素と混合し室温不活性ガス雰囲気ですべてプレスすることで調製した。なお、調整後測定室に入れるまでブ

ラスチックフィルムでラミネートして保管した。加熱測定に先立ち、ビームライン附属の加熱装置（チノー社製 KP-1000C）に試料を導入し、窒素フローを行った。また測定プログラムはビームライン附属ソフトウェアから Temp_trigger を起動して利用した。以上の条件のもと、配位高分子を徐々に昇温（室温、175°C、300°C）、ついで冷却（90°C、室温）しながら XAFS 測定を行った。

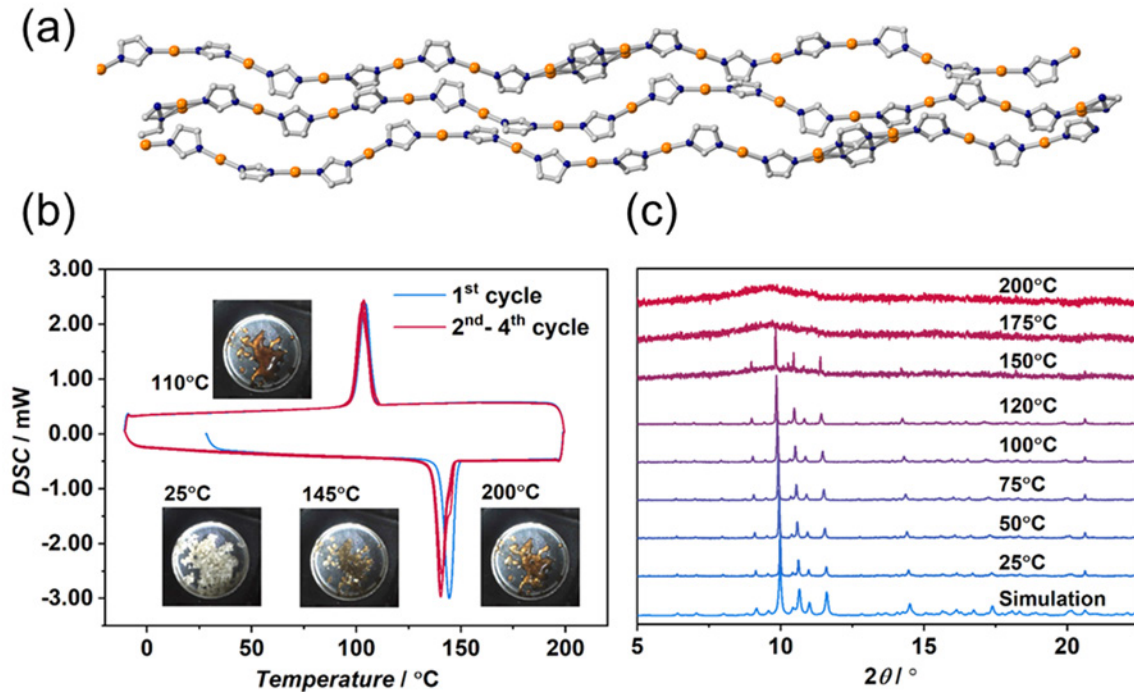


図 1 . (a) Cu(2-isopropylimidazolate)配位高分子の結晶構造、(b)配位高分子の示差走査熱量測定結果。4 回繰り返し測定を行った。(c)配位高分子を加熱した際の粉末 X 線回折パターン。

結果および考察：

得られた X 線吸収スペクトル（図 2a）から動径分布関数を導出し、既報の結晶構造データ[5]を用いたフィッティング（図 2b）により、Cu(I)イオン周りの配位数と配位結合長を算出した。各処理温度での測定データを用いて同様のデータ解析を行った結果を表 1 に示す。

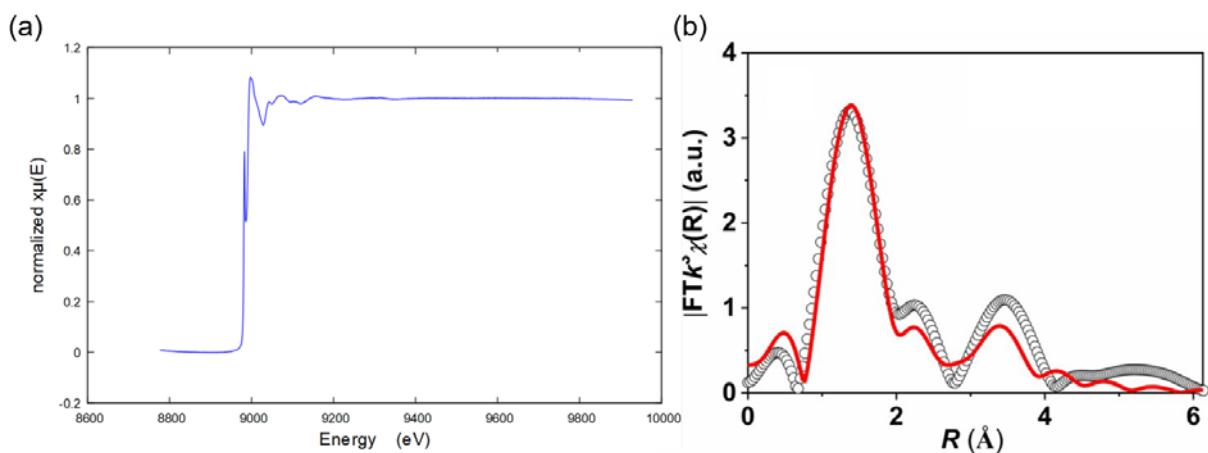


図 2. (a) Cu(2-isopropylimidazolate)の X 線吸収スペクトル、(b)動径分布関数およびフィッティング結果。室温での結果を代表例として示した。

表 1. Cu(2-isopropylimidazolate)の温度、状態、および XAFS 測定とそのフィッティングから算出した Cu(I)イオンの配位数と平均配位結合長

過程	状態	温度 / °C	Cu(I)の配位数	平均配位結合長 / Å	標準偏差 (+/-)
加熱	結晶	25	2.00	1.861	-
	液体	175	1.97	1.862	0.49
	液体	300	1.79	1.865	0.41
冷却	結晶	90	1.87	1.867	0.18
	結晶	25	1.98	1.863	0.12

予想に反し、融点を越えた 175 °C 付近でも Cu(I)イオンの配位数は 1.97 と、結晶 (2 配位) と変化がなかった。さらに 300°C まで加熱しても、Cu(I)イオン配位数は 1.79 と、元の 2 配位構造が 9 割程度保たれていることが分かった。また配位結合長も 1.865 Å と、結晶中の配位結合長 (1.861 Å) とほぼ差がないことがわかった。この結果から、銅(I)と 2-イソプロピルイミダゾレートイオンからなる一次元配位高分子は融解後の液体中でも金属イオン-架橋配位子の配位結合が維持されていることがわかった。通常、配位高分子の融解は配位結合の切断を伴うと考えられてきたが、本課題の結果からこの考えを覆す知見が得られたといえる。今後、配位結合が維持されていることをもとにした新機能 (金属-配位子間の電子移動を伴う触媒反応など) を開拓する。

参考文献：

- [1] N. Ma and S. Horike, *Chem. Rev.* **122**, 4163–4203 (2022).
- [2] T. D. Bennett and S. Horike, *Nat. Rev. Mater.* **3**, 431–440 (2018).
- [3] M. Liu, et al., *J. Am. Chem. Soc.* **143**, 2801–2811 (2021).
- [4] T. Watcharatpong, et al., *Chem. Sci*, DOI: 10.1039/D2SC03223F (2022)
- [5] Y.-J. Su, et al., *Cryst. Growth. Des.* **15**, 1735–1739 (2015).