



ガラス状配位高分子の配位環境解析

氏名 犬飼 宗弘

徳島大学大学院社会産業理工学研究部

キーワード：配位高分子，プロトン伝導体，構造解析

1. 背景と研究目的

低中温域(100-200°C)、かつ低加湿もしくは無加湿環境下において、高いプロトン伝導性を示す固体電解質は、システムの小型化や触媒の低使用量を可能とし、車載用燃料電池の観点から、注目を浴びている。近年、金属イオンと有機配位子が自己集合で組み上がる配位高分子(coordination polymers: CPs)/金属有機構造体(metal organic frameworks: MOFs)が、プロトン伝導のプラットフォームとして、注目を浴び始めている[1]。無数のナノ空間、結晶の多様性、高い結晶性、柔軟な結晶骨格を活かしたイオン伝導性配位高分子の研究が世界中で行われている。また配位高分子が持つ吸着、磁性、強誘電などの機能とプロトン伝導の複合化は、機能の多様化の観点から注目されている。本研究の目的は、プロトン伝導経路とゲスト分子吸着サイトを両立する配位高分子を新たに合成し、XRD、EXAFS と固体 NMR を用いて、構造と伝導機構を明らかにすることである。

2. 実験内容

酸化亜鉛(1 mmol)、5-Chlorobenzimidazole (1 mmol, Clbimと呼ぶ)、リン酸水溶液(3 mmol)を乳鉢の中で混ぜた。その混合物に溶媒としてメタノール(200 μ l)を加えて、室温下で固相合成を行い、メタノールで洗浄することで、薄茶色の粉末を得た(1と呼ぶ)。単結晶X線回折から得られた1の結晶構造をFig. 1に示す。負に帯電した2次元シート $[\text{Zn}_2(\text{HPO}_4)_2(\text{H}_2\text{PO}_4)]^{-1}$ 、及びシート間の水素化したClbimH⁺、H₂PO₄⁻、MeOHから組み上がっている。シート間に位置する非配位のH₂PO₄⁻は、隣合うH₂PO₄⁻間の距離が2.59 Å (O-O間の距離)であることから、プロトン輸送経路として期待できる。加えて、シート間のMeOHを除去することで、吸着サイトとなる空隙が期待できる。1を120°C、12 hの条件で加熱真空引きを行い、MeOHを1から取り除いた(1'と呼ぶ)。そして1'を160°Cで融解・急冷することでガラス状の1-gを得た。単結晶XRD解析が困難な1'と1-gの構造解析を試みた。

3. 結果および考察

Fig. 1 より、1 と 1' のスペクトルに大きな変化がないことから、MeOH が空隙から脱着しても、2次元シートの構造が保たれていることが明らかとなった。また 1-g' のスペクトルは、非結晶状態のため、強度が少し減少しているものの、大きな変化は確認できなかった。このことは、Zn²⁺周りの配位環境に大きな変化がなかったことを示している。そして固体 NMR により、1-g のシート間に Clbim が均一に位置していることが明らかとなった。1-g は結晶状態の 1 に比べ、結晶性は低下しているが、配位環境と分子のパッキング構造は維持していると予想される。

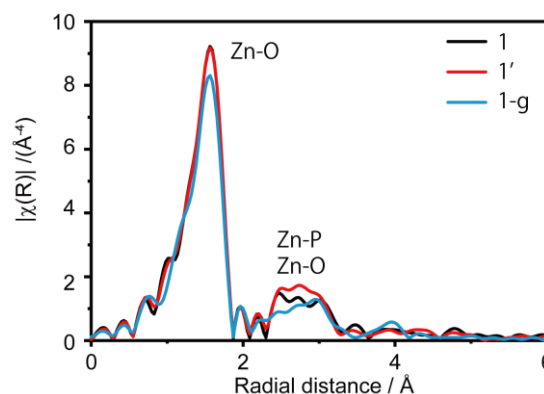


Fig.1 RDFs from Zn K-edge EXAFS spectra.

4. 参考文献

1. K. Kim, et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* 2013, **52**, 2688.