

カウンターカチオン交換によるシアノ架橋配位高分子の溶解性制御

(阪公大院工¹・阪公大人工光合成セ²) ○関 優介¹・中藺 孝志²・山田 裕介^{1,2}
 Solubility Control of Cyano-Bridged Coordination Polymers by Counter-Cation Exchange
¹Graduate School of Engineering and ²Research Center for Artificial Photosynthesis, Osaka Metropolitan University) ○Yusuke Seki,¹ Takashi Nakazono,² Yusuke Yamada^{1,2}

Coordination polymers (CPs) have been expected to act as excellent heterogeneous catalysts necessary for realizing sustainable society. Solubilization of highly active CPs would be beneficial for scrutinizing the reaction mechanism at the atomic level. A cyano-bridged CP, $K\{Co^{II}_{1.5}[Fe^{II}(CN)_6]\}$ $\{(K)Co-Fe\}$, has been reported to be soluble without losing water oxidation catalysis by the counter-cation exchange of K^+ with Me_4N^+ ions.¹ We report herein the solubility control of $(K)Co-Fe$ by counter-cation exchange with various cations (NH_4^+ , Me_4N^+ , Et_4N^+ , etc.). Powder X-ray diffraction (PXRD) measurements indicated that their solubility is closely related to their crystal structures of resultant powder after counter-cation exchange.

Keywords : Prussian Blue Analogue; Polynuclear Metal Complex; Depolymerization; Soluble

不均一系触媒として機能する配位高分子の可溶化は、反応機構の詳細な解明や他の触媒種との複合化のための有用な方法である。これまでに $K\{Co^{II}_{1.5}[Fe^{II}(CN)_6]\}$ $\{(K)Co-Fe\}$ のシアノ架橋配位高分子が Me_4N^+ とのカチオン交換によって、水の酸化触媒作用を失うことなく可溶化することを報告してきた¹⁾。本研究では、 $(K)Co-Fe$ を可溶化するために必要なカウンターカチオンの構造について発表する。

まず、 $(K)Co-Fe$ のカウンターカチオン交換により $(NH_4)Co-Fe$ 、 $(Me_4N)Co-Fe$ および $(Et_4N)Co-Fe$ を得た。 $(Me_4N)Co-Fe$ では明るい緑色の溶液が得られたが、 $(NH_4)Co-Fe$ と $(Et_4N)Co-Fe$ はカチオン交換が進行したものの水に不溶なままであった。次に、カチオン交換後に得られた粉末の PXRD 測定を行った (Figure 1)。 $(NH_4)Co-Fe$ は $(K)Co-Fe$ と同じ面心立方格子 (fcc) 構造を維持していた。一方、 $(Me_4N)Co-Fe$ は複雑な 3D 構造、 $(Et_4N)Co-Fe$ は 2D 構造を持つことがわかった。これらの結果は、溶解度を上げるために適切な結晶構造があることを示している。これらの結果を踏まえ Me_4N^+ と共通の部分構造を持つ $RNMe_3^+$ ($R = Et, n\text{-}Pr, n\text{-}Bu, n\text{-}Hex$) のカチオンが溶解度に与える影響を調べた。

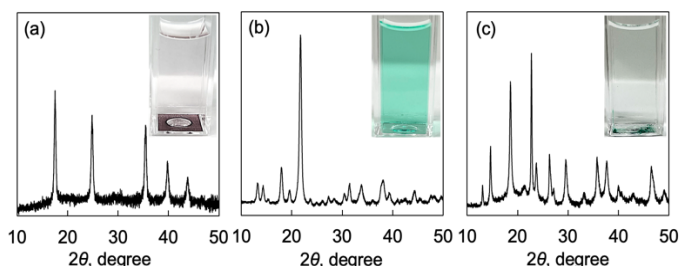


Figure 1. PXRD patterns of (a) $(NH_4)\{Co^{II}_{1.5}[Fe^{II}(CN)_6]\}$ $\{(NH_4)Co-Fe\}$, (b) $(Me_4N)Co-Fe$, and (d) $(Et_4N)Co-Fe$. Insets are photographs of aqueous solutions containing each sample.

1) Y. Seki et al., *Chem. Sci.* **2024**, *15*, 16760.