

多彩な構造変化を示す柔軟な多孔性配位高分子における構造変化の解明 In-situ Structural Investigation of Multiple Structural Transition in a Flexible Porous Coordination Polymers

大竹 研一^a, Ming-Shui Yao^a, 隅田 健治^b, 北川 進^a
Ken-ichi Otake^a, Ming-Shui Yao^a, Kenji Sumida^b, Susumu Kitagawa^a

^a 京都大学 高等研究院 物質細胞—統合システム拠点, ^b (株)Atomis
^a iCeMS, Kyoto University, ^b Atomis. Co. Ltd.

多彩に構造の変化する柔軟な多孔性配位高分子(PCP)のその構造変化の機構についての知見を得るために温度可変条件における X 線吸収測定を行った。ビームライン備え付けの温度制御セルを用いた、窒素ガス雰囲気下(60 sccm)で 298 K から 400 K の温度幅における温度可変測定を行った。363 K まで加熱したところで、動径分布関数の強度において、明瞭な減少が観測された。PCP の構造変化に伴って、配位数の減少した、より乱れた構造に変化したことを示唆する結果を得た。

キーワード： 多孔性配位高分子、XAFS、温度可変測定

背景と研究目的：

多孔性配位高分子(Porous Coordination Polymers: PCPs)または有機-金属骨格体(Metal-Organic Frameworks: MOFs)は、金属イオンと多座配位子からなる結晶性を有した無機-有機ハイブリッド材料であり、活性炭やゼオライト等に続く新しい多孔性材料として近年盛んに研究が行われている材料群である(Fig. 1)[1]。PCP はその特徴として、多様な構成要素 (配位子、金属イオン、カウンターイオン等) の選択が可能という高い構造設計性が挙げられる。さらに PCP は、ゲスト分子の高い分離・濃縮機能のみならず、その細孔内や表面への機能付与による多様な応用が可能であり、次世代の材料として高い注目を集めている。我々は近年、この PCP の科学をさらに発展させ、骨格に柔軟性を導入した、フレキシブル PCP の開発を行ってきた[2]。フレキシブル PCP は、外部刺激に応答して構造を柔軟に変える性質を有する。特に、ガスの種類に応じたある一定の圧力以上でゲートが開きガス分子を吸着する現象は、ゲートオープン現象と呼ばれている。このフレキシブル PCP におけるゲートオープン現象は、圧カスイング法(Pressure Swing Adsorption: PSA)による効率的なガス分離回収を可能とすると期待されている。しかし、未だに PCP のゲートオープン現象の詳細な機構については未解明な部分が多い。PCP の構造変形は、変形エネルギーと吸着エネルギーとのバランスで起こるため、ゲートオープン現象の詳細な機構解明にはガス吸着前後における骨格構造に関する知見が不可欠である[3]。

我々はこれまでに細孔のサイズや化学的性質を系統的に変化させ、ガスの吸着・分離特性とその構造-特性相関に関して詳細な検討を行ってきた。本研究では、酸素・窒素に対して分離能を有するフレキシブル PCP、 $[\text{Co}(\text{pca})_2(\text{np})]_{2/3}$ (PCP-1: pcaH = pyrazole-4-carboxylic acid; npy = tris(4-pyridyl)amine) に着目した。PCP-1 は、熱活性化条件により多彩な構造変化を示す。PCP-1 は、合成直後の構造 (α 相、PCP-1- α) においては、Co(II)と pca、npy からなる 2 次元平面同士を pca がさらに架橋した三次元構造を持つ。PCP-1- α をアセトンに溶媒置換後、熱活性化にした場合は α 相の構造を保つが、MeOH に溶媒置換をすると Co 周り

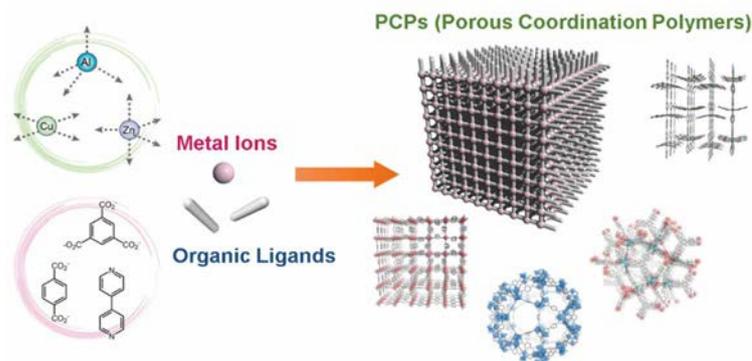


Figure 1. 多孔性配位高分子

の配位環境が変化し、温度条件により段階的な構造変化を起こすことがわかった。まず、343 K では β 相 (PCP-1- β) と呼ぶ構造へと変化する。3次元構造を構成する2次元平面同士を連結する pca が傾き、PCP-1- α と比べて細孔が閉じたような構造となっている。一方で、393 K では PCP-1 は γ 相 (PCP-1- γ) へと変化する。PCP-1 は γ 相では、骨格を形成する pca や npy 配位子が激しくディスオーダーや、部分的な欠損が生じた構造を有することが X 線回折測定の結果から示唆されている。PCP-1- β は 393 K への加熱処理で PCP-1- γ となり、また PCP-1- β と PCP-1- γ は溶媒蒸気への暴露により PCP-1- α へと変化することも分かった。

PCP-1 の各構造相における様々なガスに対する吸着挙動を調べたところ、PCP-1- α は基本的にどのガスに対してもタイプ I 型の吸着を示すのに対し、PCP-1- β と PCP-1- γ では、酸素や窒素の吸着において、それぞれ異なるゲートオープン挙動が見られた。とくに、PCP-1- γ は酸素に対してのみゲートオープン挙動による構造変化を伴った吸着挙動を示すことが明らかとなった。こうした挙動の起源を知るためには、PCP-1 の Co 周りの構造変化に関する知見を得ることが重要である。しかし、PCP-1- γ では、構造の乱れが大きく、回折測定による構造の決定が難しい。ディスオーダーした状態における Co の局所構造を解明するためにそこで本研究では、Co K 吸収端における温度可変 XAFS 測定によって PCP-1- β から PCP-1- γ への構造変化について調べることを目的とした。

実験：

【試料】本研究では、PCP-1- β の微小結晶試料持ち込んだ。PCP-1- β は、 $C_{36}N_{13.33}O_8Co_2H_{24}$ の組成を持つ、ピンク色のブロック結晶である。PCP-1- β は PCP-1- γ への構造変化に伴って、紫色の結晶に変化する。本測定では、PCP-1- β 試料を窒化ホウ素で希釈しペレット化して用いた。

【測定方法】X 線吸収測定は BL14B2 に設置されているビームライン備え付け装置および検出器 (透過 X 線強度測定用のイオンチャンバー) を用いて行った。ペレット化した試料を用いて、透過法により X 線吸収測定 (Co K 端) を行った。ビームライン備え付けの温度制御セル中で、窒素ガス雰囲気下 (60 sccm) における 298 K から 400 K の温度幅における温度可変測定を行った。

結果および考察：

PCP-1- β ペレット試料の XAFS 測定の結果を図 2 に示す。Co-K 吸収端 XANES スペクトルでは、Cu(II) に特有の ~ 7720 eV のピークが見られた (Figure.2a)。温度変化によって、ピーク位置が大きく変化していないことから、PCP-1- β から PCP-1- γ の構造の変化に伴う価数の変化がないことが示唆された。一方で、XAFS より得られた動径分布関数からは、363 K 付近で急激なピーク強度の現象が観測された。PCP-1- β から PCP-1- γ への構造変化に伴って、Co 回りの配位数が減少したより乱れた構造へと変化していることを示唆する結果を得た。PCP-1- γ が、骨格を形成する pca や npy 配位子に、激しいディスオーダーや部分的な欠損が生じた構造を有していることを示唆していると考えている。

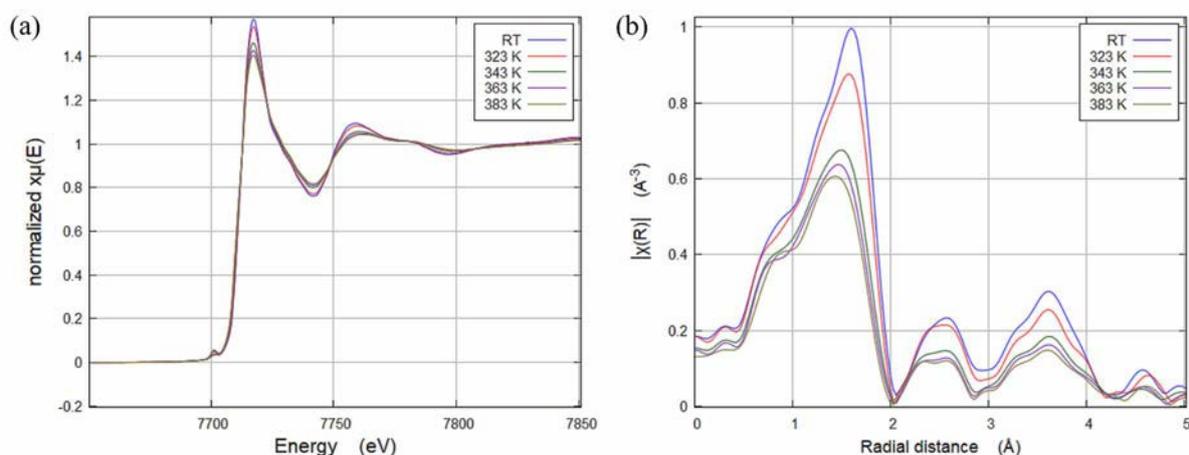


Figure 2. ペレット試料の温度可変XAFS測定(N_2 flow condition) (a) Co K吸収端近傍のX線吸収スペクトル (b) 動径分布関数

今後の課題：

ゲストに対する選択的なゲートオープン現象の機構解明は、従来難しかった分離困難なガスの効率的な分離方法の開拓に繋がる可能性を秘めている。PCP の構造変形は、変形エネルギーと吸着エネルギーとのバランスで起こるため、ゲートオープン現象の詳細な機構解明にはガス吸着前後における骨格構造に関する知見が不可欠である。PCP-1- β と PCP-1- γ におけるゲートオープン挙動の違いについて検討するためには、これらのガス吸着構造について検討が必要である。そのために、低温においてキャピラリー中に充填した試料に対してガス導入を行う insitu-XAFS 測定を課題 2021B1349 において計画しており、そのゲートオープン現象の起源について検証を行う予定である。

参考文献：

- [1] S. Kitagawa, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **43**, 2334 (2004).
- [2] P. Wang, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **133**, 7106 (2021).
- [3] S. Krause, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **132**, 15647 (2020).