

多彩な構造変化を示すフレキシブル多孔性配位高分子のガス吸着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 with Gas Adsorption

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.

ガスの吸脱着に伴って多彩に構造が変化する柔軟な多孔性配位高分子(PCP)の、その場構造変化の機構についての知見を得るために、温度/ガス圧可変条件における X 線吸収測定を行った。試料はキャピラリーに導入して、ガスハンドリングシステム及び窒素吹付温度制御装置を用いて、ガス吸着圧力及び温度の制御を行うことによって実験を行った。試料は 373 K まで加熱して活性化処理を行った後、90 K まで冷却し、酸素ガスを徐々に導入した。酸素ガスの導入に従って、XAFS スペクトルの変化が見られ、ガス吸着に伴う PCP の構造変化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(Figure 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、圧力スイング法(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、[Co(pca)₂(npy)_{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

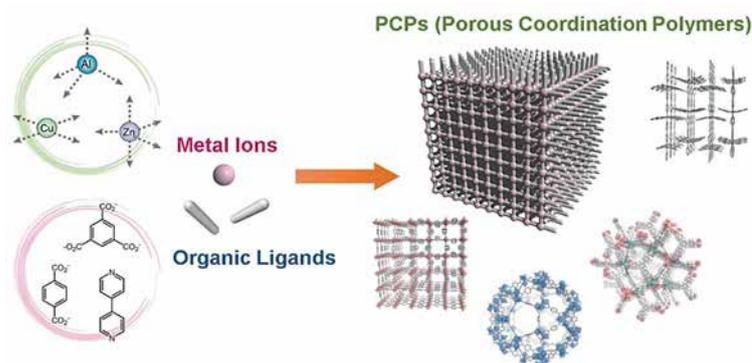


Figure 1. 多孔性配位高分子

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 MeOH に溶媒置換して熱活性化を行うと Co 周り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、70 °C 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、120 °C では PCP-1 は γ 相(PCP-1- γ)へと変化する。PCP-1- γ は、骨格を形成する *pca* や *npj* 配位子が激しく乱れ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、その構造変化については 2021A1682 課題において詳細な検討を行った。

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(Figure 2)。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。そこで本研究では、PCP-1- γ のゲートオープン挙動に伴う Co の局所構造の変化を解明するために、Co K 吸収端におけるガス圧/温度可変 XAFS 測定によって PCP-1- γ への構造変化を調べることを目的とした。

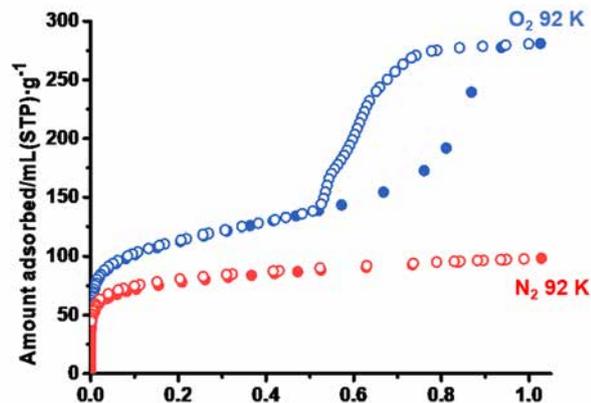


Figure 2. PCP-1- γ の酸素及び窒素ガスの吸着挙動

実験：

【試料】本研究では、PCP-1- β の微小結晶試料を持ち込んだ。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 試料は稀釈せず、ガラスキャピラリー中($\varnothing=0.7$ mm)に詰めて実験を行った。

【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、透過法によって X 線吸収測定(Co K 端)を行った。試料を詰めたガラスキャピラリーを、ガスハンドリングシステム(BL02B1/02B2 ラインのものを借用)を用いて酸素ガス導入圧の制御を行い、また窒素吹付温度制御装置によって温度制御を行った(Figure 3)。

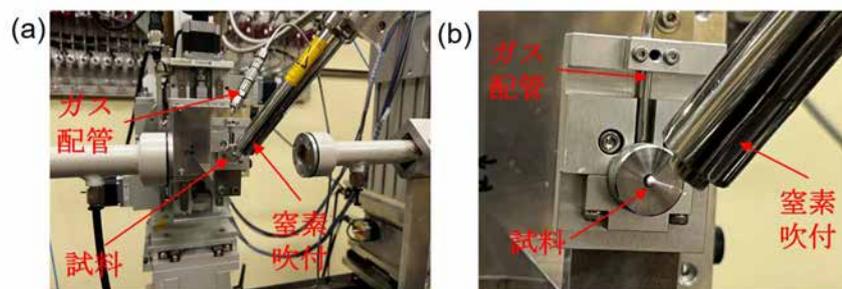


Figure 3. (a) 測定セットアップ (b) 試料部分の拡大図

結果および考察：

試料はキャピラリー中で 393 K で加熱真空引きを行い再活性化の後、真空を保ったまま 90 K まで冷却を行った。条件変化時には XAFS スペクトルを 10 分毎に測定を行い、ピーク変化が生じなくなった点において平衡に達したと判断した。90 K においてガスハンドリングシステムを用いて酸素ガスを導入し、そのゲートオープン挙動に伴う XAFS スペクトルの変化を追った。90 K において、酸素のガス圧を 40 kPa から 100 kPa へと変化することで XAFS スペクトルに変化が見られ、ゲートオープン挙動に伴う Co の局所構造の変化が示唆される結果を得ることができた(Figure 4)。今後、結果の再現性や対称実験などを行い、得られた結果について検討を進めていく。

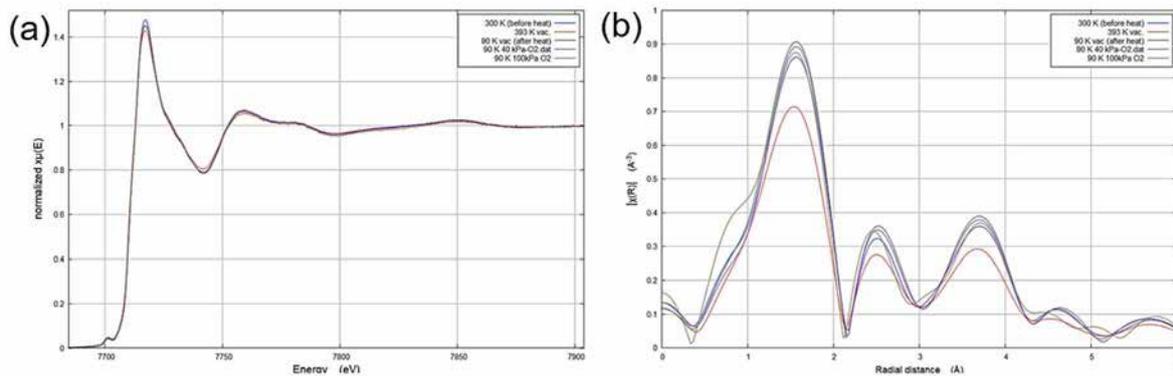


Figure 4. (a) XAFSスペクトル (b) フーリエ変換後のEXAFSスペクトル ($k = 3\sim 8 \text{ \AA}^{-1}$ を使用した)。条件は、青線：300 K (before heat), 赤線：300 K vac, 緑線：90 K vac (after heat), 紫線：90 K, 40 kPa O_2 , 黄線：90 K, 100 kPa O_2

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。今回は、窒素吹付部に取り付けてあった真空ポンプの不調により温度制御が上手くいかないトラブルもあって復旧に時間を要したため、窒素雰囲気下での in-situ 測定を予定通り遂行することも出来なかった。また、窒素吹付低温装置による霜がキャピラリの外壁に蓄積することによる XAFS スペクトルのノイズ等の影響も大きく、再現性等を確認するための再測定・セットアップの再検討をしている。

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).