

有機-無機ハイブリッドネットワーク錯体を対象とした  
放射光利用粉末X線結晶構造解析の応用研究  
**Applied research of structure determination of organic-inorganic  
hybrid coordination networks by synchrotron powder diffraction**

河野 正規<sup>a</sup>, Marti-Rujas Javier<sup>a</sup>, 橋爪 大輔<sup>b</sup>  
Masaki Kawano<sup>a</sup>, Marti-Rujas Javier<sup>a</sup>, Daisuke Hashizume<sup>b</sup>

<sup>a</sup>東京大学院工, <sup>b</sup>理化学研究所  
<sup>a</sup>The University of Tokyo, <sup>b</sup>RIKEN.

亜鉛イオンと三角形パネル配位子から、瞬間合成法により細孔性ネットワーク錯体の微結晶粉末を作製し、自作のキャピラリー治具を用いて真空下、100–574K の温度範囲で粉末回折パターンの変化を測定した。473K で一度アモルファス相が出現し、574K で再び異なる回折パターンが出現した。真空下の測定後、窒素ガスを導入し、回折データの測定を行った。ガス導入後室温では回折パターンの変化はあまり観察されなかったが、100K において、真空下とは明らかに異なる回折パターン得られた。

キーワード： ネットワーク錯体・細孔・その場観察・ガス・非経験的構造解析

**【背景と研究目的】**

ゼオライトに代表される細孔性材料は産業利用上吸着剤・分離剤・触媒などとして重要な材料である。さらに高機能な細孔性材料の開発が望まれている状況である。最近ポストゼオライト材料として細孔性ネットワーク錯体が注目されている。ネットワーク錯体は、「留め金」である金属イオンと「リンカー」である架橋配位子から構成される。その特徴は、有機合成に基づいた精密な設計性と柔軟な骨格にある。細孔性ネットワーク錯体の更なる開発のためには、物質の吸着挙動を直接観察することにより原子レベルで検討する必要がある。特に、水素ガスの吸着挙動の研究は緊急の研究課題である。本手法のその場観察回折法は比較的新しい測定法であり、今後産業界で積極的に使われるべき技術である。

そこで、本申請ではガスの導入を行う前後での構造変化の検討を詳細に行った。特に、高温・極低温特殊条件下で窒素ガスをを用いて *In situ* の実験を行った。今回ターゲットとするのはネットワーク結晶に共通の問題である格子が大きく、ピークの重なりが激しい試料であるが、ガス導入による構造の変化を非経験的構造解析により明らかにし、ガス吸着挙動のダイナミクスを検討した。

**【実験】**

ヨウ化亜鉛と三角形パネル配位子から瞬間合成法により粉末回折測定にふさわしい細孔性ネットワーク錯体の微粉末結晶を合成した[1]。0.3mmφ のキャピラリーに試料を充填し、自作のキャピラリー治具にマウントし、大型デバイシェラーカメラを利用して、粉末 X 線回折データを測定した。測定は 100K から 573K の範囲で行った。はじめに室温で大気下での測定を行い、その後試料を 547K まで加熱し、加熱体のデータの測定を行った。その後、得られた加熱体を真空にし、

100–573K の範囲内で回折パターンを測定した。

次に窒素ガスを導入して、室温から 100K 付近まで徐々に温度を下げ、回折データの測定を行った。はじめは 0.45MPa で測定を行い、二回目に 0.9MPa の圧力で測定を行った。

#### 【結果および考察】

はじめの大気下での実験では、以前測定したものと良い一致を示す良好な回折パターンが得られた (図 1)。加熱後明らかに加熱前とは異なる回折パターンがアモルファス相の後に出現した。加熱体の試料を真空にしても良質な回折パターンが得られた。また、100K の低温下でも良質な回折パターンが得られた。窒素ガスを 0.45, 0.90MPa でチャージし、回折パターンを測定したところ、いずれも室温ではほぼ同じ回折パターンが得られたが、100K において明らかに異なる回折パターンが得られた。おそらく低温に下げることにより、窒素分子の熱運動を抑制することにより、分子がある程度配列することによりブラッグ反射に変化が見られたと考えられる。

今回の実験から、加熱体のネットワーク錯体は、幅広い温度範囲で、真空下およびガス加圧下で安定であることが分かった。また、ガスが吸蔵されることが回折実験によっても示唆された。

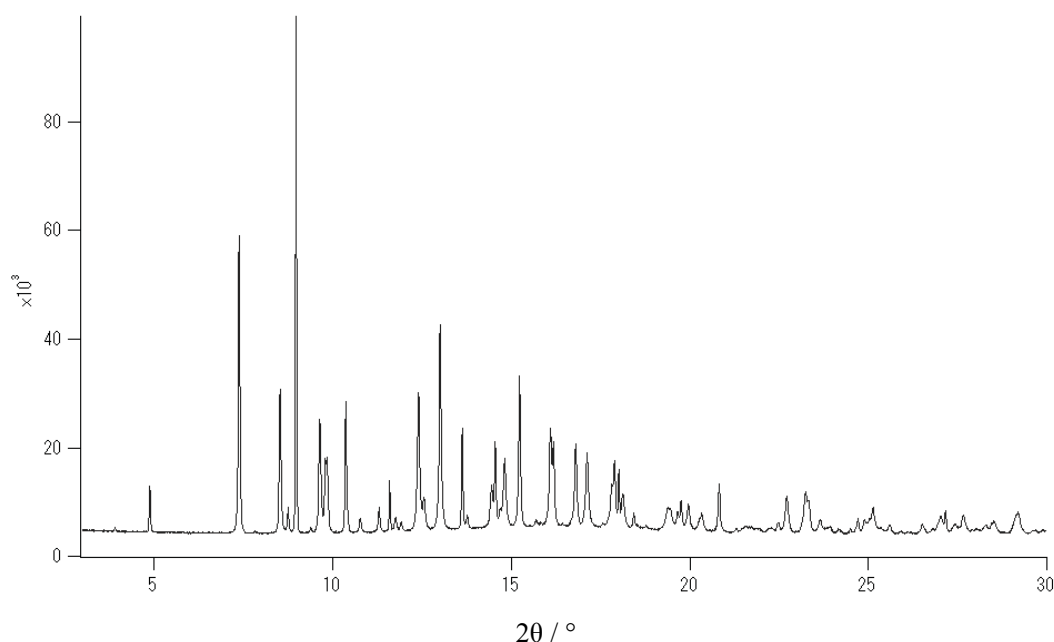


図 1. 大気下室温におけるネットワーク錯体の回折パターン

#### 【今後の課題】

今回の得られたデータを解析し、測定条件の精密化を行う予定である。予備的解析結果では、いずれも格子定数の決定に成功し、フレームワークが見えている状態であるが、窒素分子の位置までを特定するためにはさらに精度の高いデータが必要である。今回の実験では、100K までしか冷却できなかったために、窒素分子の熱振動が依然として大きいと考えられる。そこでガス実験のためにはヘリウム噴きつけ低温装置を用いて、極低温化で回折データの測定を行う必要があると考えられる。

#### 【参考文献】

- [1] M. Kawano, T. Haneda, D. Hashizume, F. Izumi, and M. Fujita, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 1269-1271.