

## マイクロ流路を用いた金属有機構造体(MOF)合成における結晶成長の その場観察

### In Situ Observation of Crystal Growth Process of Metal Organic Frameworks (MOFs) in Microflow Reactor

田中 陽子<sup>a</sup>, 高谷 光<sup>b</sup>, 本間 徹生<sup>c</sup>, 吉川 浩史<sup>a</sup>, 梅澤 成之<sup>d</sup>, 田中 大輔<sup>a</sup>  
Yoko Tanaka<sup>a</sup>, Hikaru Takaya<sup>b</sup>, Tetsuo Honma<sup>c</sup>, Hirohumi Yoshikawa<sup>a</sup>, Umezawa Shigeyuki<sup>d</sup>,  
Daisuke Tanaka<sup>a</sup>

<sup>a</sup>関西学院大学, <sup>b</sup>京都大学, <sup>c</sup>JASRI, <sup>d</sup>星和電機株式会社

<sup>a</sup>Kwansei Gakuin University, <sup>b</sup>Kyoto University, <sup>c</sup>JASRI, <sup>d</sup>Seiwa Electric MFG. C., LTD.

マイクロ流路と XAFS 測定を組み合わせた測定手法を用いて、反応中の配位構造の変化から MOF の結晶生成過程を解明することを目的とした。反応開始直後の溶液を定常的に観測するための測定手法を改良した結果、再現性のある前回よりも精度の高いスペクトルを得ることが出来た。また、新たに合成に加熱を必要とする化合物を測定対象に選択し、オイルバスを加えた同様のセットアップを利用して、反応中の配位構造を決定することを試みた。

**キーワード：** Metal-Organic Frameworks (MOFs)、結晶生成過程、マイクロ流路、XANES

#### 背景と研究目的：

Metal-organic framework (MOF)は金属イオンと有機架橋配位子の自己組織化によって形成され、結晶内に均一な細孔を有することから、将来的に気体貯蔵や分離などへの応用が期待されている<sup>[1, 2]</sup>。自己組織化のメカニズムを解明することは、新規 MOF の合成や結晶のモルフォロジーの制御に大きく役立つと考えられる。我々はこれまでに中心金属が銅でカルボン酸配位子とピラジン系配位子を含むピラードレイヤー型 MOF である  $\text{Cu}_2(\text{pzdc})_2\text{L}$  (pzdc: pyrazine dicarboxylic acid, L=pyrazine (CPL-1), 4,4'-bypiridine (CPL-2))の結晶生成過程の解明を試みてきた<sup>[3]</sup>(図 1a)。そのために XAFS 測定と混合過程を精密に制御できるマイクロ流路を組み合わせた手法を開発し、定常的に混合直後の溶液を観測することで、中間状態の配位構造の決定を試みてきた。しかし、これまでの 2 度の測定では、溶液濃度の低さと溶液を押し流すためのポンプによる脈動により、S/N 比が悪く、構造由来の振動ではないノイズがのったスペクトルしか得ることが出来なかった。そこで、今回の測定では測定部を改良し、より精度の高いスペクトルが得られることを期待した。

またこれまでの研究により、金属溶液に対して、各配位子溶液を段階的に反応させることで核生成速度が異なることがわかっている。二段階目の混合直後の溶液中の配位構造の違いから、配位子を混合する順番が自己組織化に影響するというを示せると期待した。

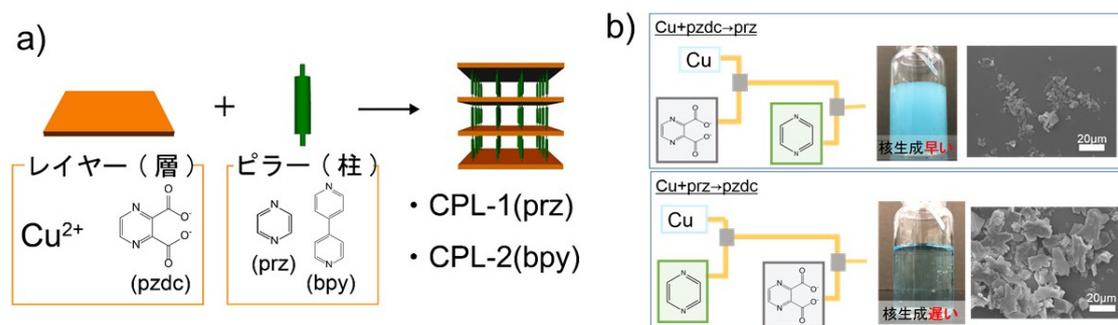


図 1. a)ピラードレイヤー型 MOF の構造、b)二段階合成の結果

## 実験：

今回測定した条件を以下表 1 に示す。2 種類の化合物 (CPL-1, CPL-2) について測定を行い、CPL-1,2 に関しては Cu-K 端に対して測定を行った。蛍光測定は 19SSD を使用した。

表 1. 測定サンプル

検出法	測定法	サンプル名	詳細な条件 (濃度は金属溶液の濃度)
蛍光	溶液	Cu(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> 水溶液	25 mM
	フロー測定 一段階	CPL-1	12.5 mM
		CPL-2	2.5 mM
	フロー測定 二段階	CPL-1 (Cu+pzdc→prz)	12.5 mM
		CPL-1 (Cu+prz→pzdc)	12.5 mM

測定の詳細は以下のとおりである。

### ・フロー測定 (一段階)

改良した測定法を用いて、前回の測定時に流速、濃度などのパラメーターを検討したため、比較的 S/N 比の良いスペクトルが得られた合成条件 (各溶液の流速 7 mL/min、12.5 mM) で再測定を行った。反応開始直後の溶液の測定を行うために、マイクロフロー合成と同様の装置をハッチ内に設置し、流路から出てきた溶液が PEEK チューブを流れている間に測定を行えるセットアップを組んだ (図 2)。50 mL のシリンジを使用し、ハッチ外より遠隔操作を行い測定開始とともに、溶液が流れるようにした。50 mL を流す時間を 1 loop の測定時間になるように設定し、流し終わった後も積算を行った。前回の課題を踏まえ、これまでは内径 1.0 mm のチューブで測定を行っていたが、今回は内径 1.4 mm のチューブを使用することで、より強度が高く精度の高いスペクトルが得られることを期待した。

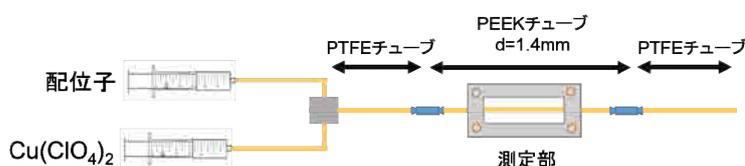


図 2. 一段階フロー測定の概略

### ・フロー測定 (二段階)

二段階で配位子を混合した後の溶液を測定するために、図 3 のセットアップを組んで測定を行った。混合溶液の流速は 14 mL/min (Cu(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 水溶液が 7 mL/min、配位子溶液はどちらも 3.5 mL/min) に設定した。

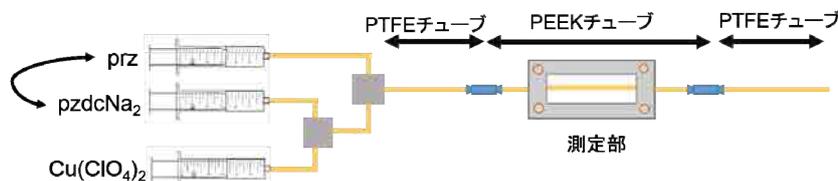


図 3. 二段階フロー測定の概略

## 結果および考察：

### CPL-MOF

#### ・一段階

測定法の改良により、特に CPL-1 のスペクトルの XANES 領域において改善が確認できた。規格化していないスペクトルを比較すると、内径の差と同じ 1.5 倍程度の強度の増大が観測された。規格化したスペクトルを比較すると、内径 1.4 mm のチューブで測定したほうが、振動の少ないスペクトルが観測された (図 4)。また立ち上がりやわずかなショルダーの位置も一致していることから再現性が得られた。

しかし、EXAFS 領域である 9050 eV あたりから、以前よりも大きな一定の振幅の振動が観測された。内径を太くしたことが原因と考え、前回と同じセットアップである内径 1.0 mm のチューブに戻して測定を行ったが、変化はなかった。ポンプを変える、セルの固定法を変える、流路を変えるなど様々な点を変えて測定を行ったが、いずれの測定においても振動がなくなることはなかった。XANES 領域に振動は観測されなかったため、XANES 領域の議論には影響しないと考え、内径 1.4 mm のチューブを用いて他の測定も行った。振動が観測された理由として、溶液を押し流すポンプが劣化しており、一定の速度で溶液を押し流すことが出来なくなったため、混合が不均一になり、スペクトルが乱れたと考えている。

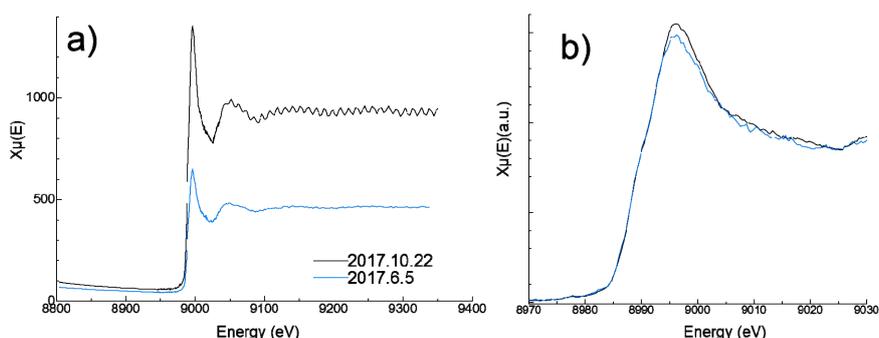


図 4. a)規格化していない前回(2017.6.5)と今回(2017.10.22)のスペクトルの比較、  
b)規格化した CPL-1 のスペクトルの比較

#### ・フロー測定(二段階)

先に Cu 水溶液と pzdc 水溶液を混合した場合 ( $\text{Cu}+\text{pzdc}\rightarrow\text{prz}$ )、測定中に結晶が析出したために、ひどくノイズのあったスペクトルが観測された(図 5)。Cu 水溶液と prz 溶液を先に混合した場合( $\text{Cu}+\text{prz}\rightarrow\text{pzdc}$ )は、一段階で溶液を混合した場合と類似したスペクトルが観測された。

#### 今後の課題：

これまでの 3 回の測定を通して、流路を用いた *in-situ* フロー XAFS 測定システムはほぼ完成し、CPL-1 と CPL-2 の測定に関しては S/N 比の高いスペクトルを得ることが出来たと考えている。しかし、今回の測定で観測された原因不明の振動に関しては、原因を解明する必要がある。また、測定時間が短いという制限を克服するために、より大流量を流すことが可能なフランジヤーポンプを利用したシステムの開発を行う事についても今後の課題である。

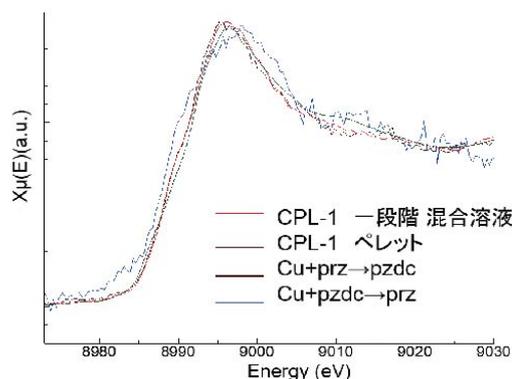


図 5. CPL-1 多段階合成

#### 参考文献：

- [1] Yaghi, O. M. *et al.*, *Nature*, **423**, 6941, 705-714, (2003).
- [2] Kitagawa, S.; Kitaura, R.; Noro, S., *Angew. Chem. Int. Ed.* **43**, 18, 2334-2375, (2004).
- [3] Kondo, M. *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **38**, 1-2, 140-143, (1999).