

[氏名] 坂本 裕俊

[所属機関] 京都大学大学院 工学研究科 合成・生物化学専攻

[学年] 博士課程 2 年

[課題番号] 2007A1823

[使用ビームライン] BL02B2

[課題名] 細孔中に相互作用サイトを有する多孔性錯体の選択的ガス吸着構造の直接観察

### [研究概要]

#### <目的及び背景>

遷移金属イオンの持つ多様な配位形態と、それらを架橋する有機配位子の構造を操作して配位結合を制御し、集積することによって様々な高分子フレームワークを構築する化学は、現在、錯体化学のなかでも発展著しい領域の一つになっている。特に、それら集積構造の内部にナノサイズの規則的細孔を有するものは、多孔性金属錯体 (Porous Coordination Polymer: PCP) と

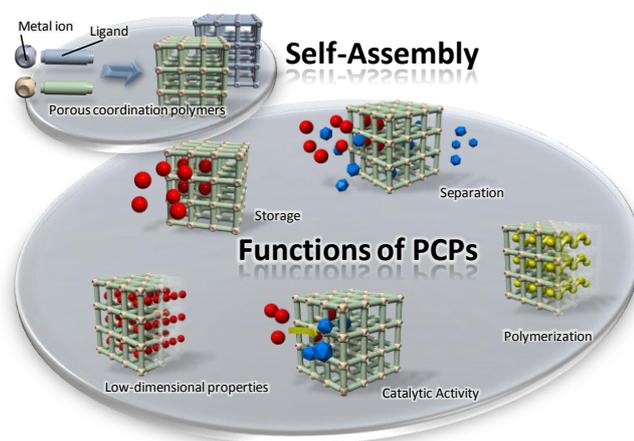


Fig. 1 PCP の機能

よばれ、その物性 (構造・電荷・磁性等) の多様性と、それに付随する様々な機能が報告され、新たな材料として注目を集めている。これは、金属イオンと架橋配位子が配位結合によって自己集合的に規則的な無限構造を形成し、その内部にマイクロ孔を有するような結晶性の固体である。PCP の特徴として、(1) 多様な構成要素 (金属イオン・架橋配位子) を選択できるので、構造設計性が高いこと、(2) 結晶性であるので、その細孔は高い規則性・均一性をもつこと、(3) 柔軟な部位をもつ架橋配位子や柔軟な配位結合に由来する骨格構造の柔軟性、等が挙げられる。このような PCP のなかには、貯蔵材、分離材、触媒として高い特性を示すものも報告されており、近年、一段と活発に研究がなされてきている。(Fig. 1) とはいうものの、従来の多孔性金属錯体に関する研究は、合成とホストの構造決定が大部分を占めていた。

近年、より機能の発現を志向して、PCP の細孔壁面に相互作用活性サイトを導入し、機能化させるという試みが盛んになされつつある。また、このようなゲスト分子と相互作用できる活性点を、細孔内の適切な位置に配置すれば、特異的なゲスト分子の凝集状

態、あるいは細孔内でのゲスト分子の特異的状态が実現できることが期待される。そのことを示す一例として、我々のグループでは、高濃度で圧縮すると爆発するアセチレン分子を、CPL-1 と呼ばれる PCP の細孔内に爆発限界の 200 倍の濃度で貯蔵することに成功した。規則正しく並んだ細孔の一つ一つに、アセチレン分子が一つずつ、一列に並んでいるとともに、細孔表面に規則的に配列した酸素原子が塩基性吸着活性点となり、アセチレン両末端の酸性水素と水素結合を形成し、安定化している事を SPring-8 の BL02B2 の粉末回折データを MEM/Rietveld 法によって解析することにより明らかにした。(Fig. 2) しかし、細孔内活性サイトとゲスト分子の相互作用に関して議論に耐えうる情報を提示した研究例は未だ非常に少なく、そのメカニズムの解明は緊急の課題であるといえる。

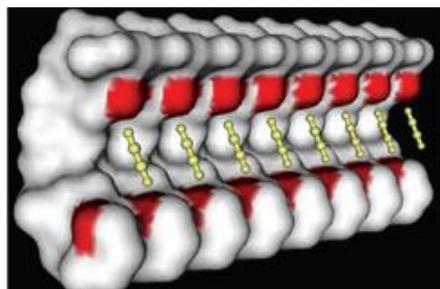


Fig. 2 CPL-1 の細孔内に規則正しく並んだアセチレン分子

以上に述べたことに加え、多孔性物質の細孔の制限された空間内に相互作用サイトを規則的に配列させることが出来れば、ゲスト分子に対して立体・サイズ選択性はもちろん、細孔表面が作り出す特異的ストレス場のもとでの機能が働き、極めて高活性な変換・凝集場が提供される。相互作用サイトとして、大きな結合エネルギーをもつものを用いれば、より強いゲストとの相互作用が期待でき、水素吸蔵材料としても有望である。活性サイトとして様々な官能基が考えられるが、その中でも豊富な化学機能を有する遷移金属イオンに注目した。本研究の目的は細孔内に相互作用のできる金属イオンサイトをもつ新規 PCP にガス分子を吸着させ、その挙動を高輝度粉末 X 線測定で追跡し、吸着状態における結晶構造を MEM/Rietveld 法によって決定することにある。これによって得られた精密な結晶構造および電子密度分布により、分子間相互作用を詳細に議論することが可能になる。特に、ナノ空間中で分子が吸着する際に、ホストの電子状態及び構造と吸着初期過程の吸着サイトにどのような相関があるかを明らかにすることを目的とした。これによって、細孔内での変換、貯蔵のメカニズムの理解につながり、それらに関する技術に劇的な進歩を促すことが期待でき、環境問題、エネルギー問題解決に大きな寄与を与えることができる。また、この結果を PCP の設計指針にフィードバックすることによって、より機能的な PCP の開発が期待できる。

<実験・解析方法>

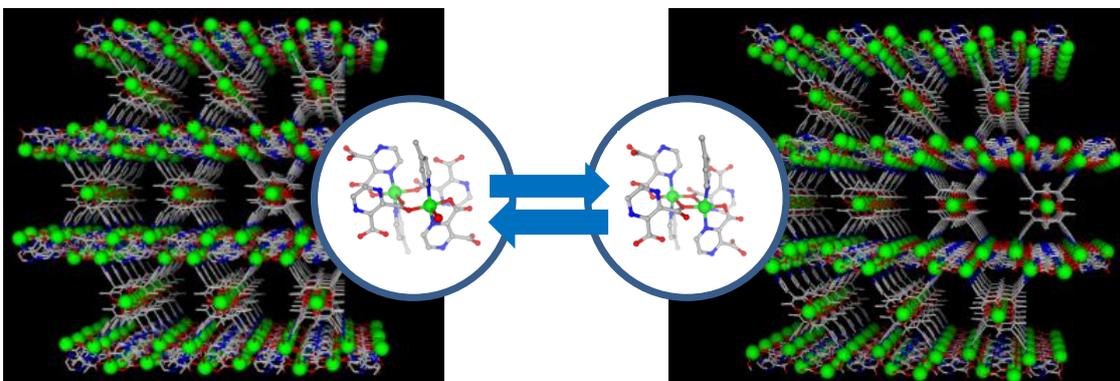


Fig. 3 as-synthesized (左) および脱溶媒後 (右)  
の 1 の結晶構造および銅イオン周りの配位環境

今回用いた PCP (1) は、3次元ピラードレイヤー構造をとっておりそのシート部分には、水が配位結合を介して可逆的に吸脱着する銅イオンサイトが存在する。この銅イオンサイトへの配位により、配位環境は大きく変化するが、結晶全体の多孔性構造は保たれることが単結晶構造より分かっている。(Fig. 3) また、水の吸脱着実験において段階的な挙動を示すことから、この銅イオンサイトは水に対してアフィニティを持っていることが示唆されている。この銅イオンサイトのゲスト分子に対するアフィニティを構造的に評価するために、この PCP への特異的な吸着状態を観測することを目的として以下のような実験を行った。

まず、高精度の X 線回折を得るために、1 の粉末サンプルは湿式沈降法により粒径を揃えた。これをバックグラウンドが小さいガラスキャピラリー (0.4 mmφ) に封入した。このサンプルセルをステンレス管からなるガス/蒸気導入ラインに取り付け、このライン中で乾燥処理とガス導入を行うことによって外気の混入を防いだ。こうしてセッティングされたサンプルについて、298K において吸着質 (水および

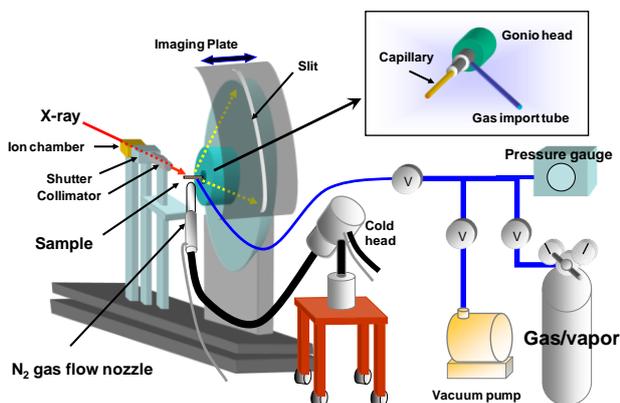


Fig. 4 BL02B2 におけるガス導入システム

メタノール) の蒸気をその導入圧力を調節して導入し、各圧力における吸着状態での粉末回折パターンを測定した。(Fig. 4) 導入圧力は吸着等温線のプロファイルから決定した。水の吸着等温線は低圧域においてステップを持ち、1 段階目の吸着終了時の状態を見るために、ステップ近くの 0.20 kPa および 0.50 kPa を導入圧力として選んだ。(Fig. 5) メタノールについては、銅イオンサイトへ配位しているかどうかを見るために、立ち上がり直

後の 0.33 kPa、および飽和蒸気圧近くのである 15.5 kPa において測定を行った（飽和蒸気圧は 16.9 kPa）。(Fig. 6) 得られた回折パターンに対して指数付けを行い、得られた格子定数を Le-Bail フィッティングにより精密化を行い吸着圧力と構造変換の関係を調べた。

<結果・考察>

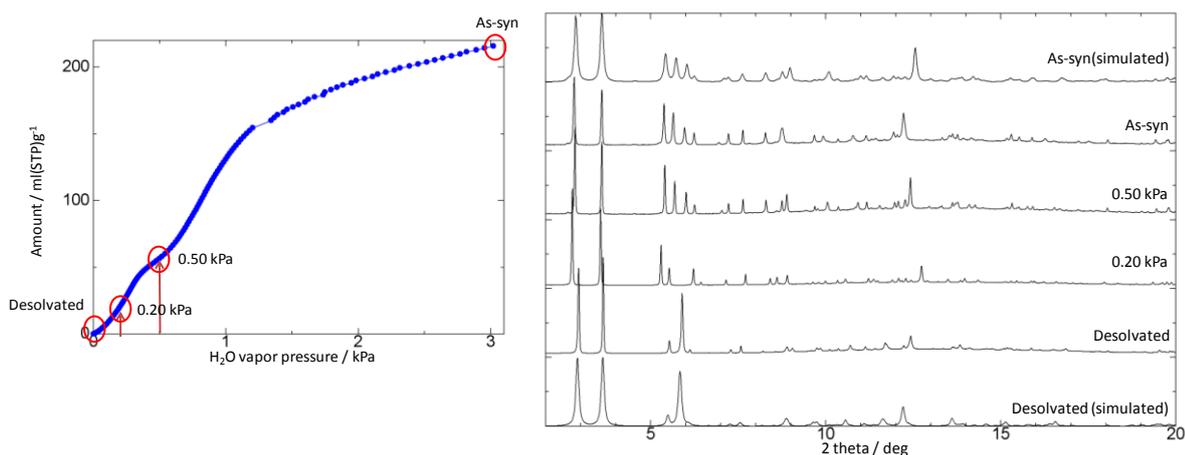


Fig. 5 1 の水吸着等温線および各蒸気圧力における粉末回折パターン

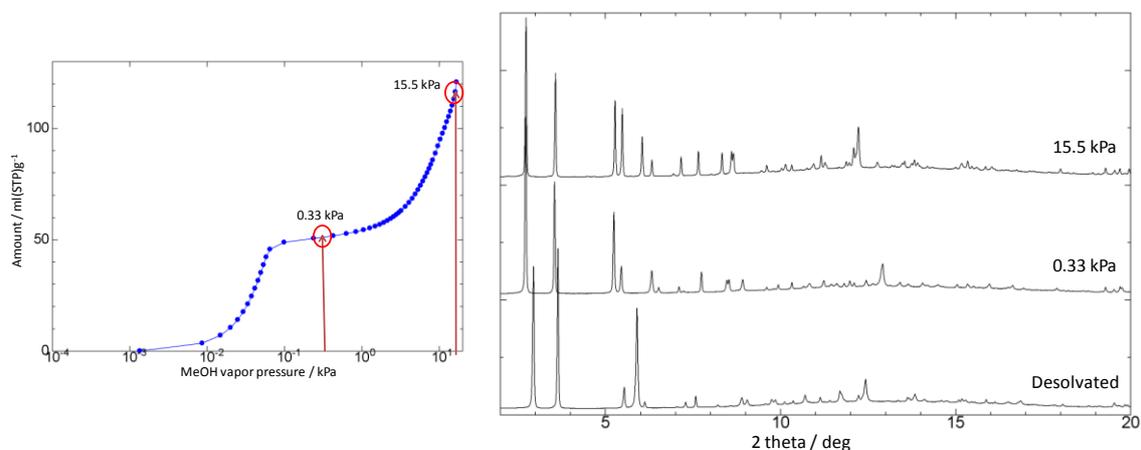


Fig. 6 1 のメタノール吸着等温線および各蒸気圧力における粉末回折パターン

水蒸気を 0.20 kPa および 0.50 kPa 導入した際の 1 の粉末回折パターンを Fig. 5 に示す。各パターンについて指数付けおよび Le-Bail 法による格子定数の精密化を行った結果を Table 1 にまとめた、0.20 kPa で測定したものは、十分に信頼性の高い格子定数を得ることができなかった。これは当該圧力が吸着等温線において、吸着量増加途中の状態であり、単相ではないパターンが出ているためだと考えられる。50 kPa 導入した際のパターンにおいては水が配位している結晶構造と同様の格子定数が得られ、この蒸気圧で水が配位していることが示唆される。

メタノール蒸気を 0.33 kPa および 15.5 kPa 導入した際の **1** の粉末回折パターンを Fig. 6 に示す。各パターンについて指数付けおよび Le-Bail 法による格子定数の精密化を行った結果、0.33kPa で測定したものは、フレームワークに水がシート部分に配位していないものと同様の monoclinic の格子定数が得られた。一方、15.5 kPa で測定した回折パターンからは信頼性の高い格子定数が得られなかった。(Table 2)

Table 1 **1** の水蒸気導入における格子定数

H <sub>2</sub> O	Desolvated (single crystal)	0.20 kPa (only indexing)	0.50 kPa	As-syn (single crystal)
Spacegroup	Monoclinic C 2/c (15)	orthorhombic	Monoclinic P 2 <sub>1</sub> /m (14)	Monoclinic P 2 <sub>1</sub> /n (14)
<i>a</i>	31.688(11)	33.259304	33.035255	32.88(7)
<i>b</i>	13.773(5)	14.104858	13.913228	13.82(2)
<i>c</i>	9.719(3)	8.992449	18.457136	18.76(3)
$\beta$	96.090(6)	90	100.233055	100.08(6)
<i>V</i>	4218(2)	4218.52	8348.45605	8395(26)

Table 2 **1** のメタノール蒸気導入における格子定数

MeOH	Desolvated (single crystal)	0.33 kPa	15.5 kPa (only indexing)
Spacegroup	Monoclinic C 2/c (15)	Monoclinic C 2/c (15)	Orthorhombic
<i>a</i>	31.688(11)	33.966606	33.562920
<i>b</i>	13.773(5)	14.058524	13.881979
<i>c</i>	9.719(3)	8.623376	8.555832
$\beta$	96.090(6)	94.955002	90
<i>V</i>	4218(2)	4102.448242	3986.33

これらのことから、細孔内の金属イオンサイトのアフィニティが、ゲストに応じて異なることが示唆され、ゲスト分子の配位性、非配位性の違いによる分離というこれまでにない観点での、分離材料としての応用が将来期待される。現在解析中のこれらの回折パターンに関して、現在 Rietveld 法により構造解析を行っている。