

粉末 X 線回折測定による配位高分子結晶のマイクロ孔での ガス分子集積状態観測

松田 亮太郎^a、久保田 佳基^c、坂本 裕俊^a、北川 進^a、小林 達生^b、高田 昌樹^d

^a京都大学大学院・工学研究科、^b岡山大学・理学部、^c大阪女子大学・理学部、

^d高輝度光科学研究センター（SPring-8/JASRI）

背景

ゼオライトや活性炭に代表されるマイクロ孔を有する物質は、分子の吸蔵及び分離能を有する高機能材料として、幅広い分野で応用されている。これらマイクロ孔物質の機能は、細孔サイズが分子数個程度であることに由来する強いマイクロポアフィリング効果によるものであると考えられており、この効果の詳細を明らかにすることは、より優れたマイクロ孔材料を開発する上で必要不可欠なものである。通常この効果は吸着測定などの巨視的な実験により確かめられているのに対して、分子が細孔壁に対してどのような配向をとっているかといった微視的な視点に立った研究は以前未発達である。特に吸着に際してファンデルワールス力が支配的となるガス分子の吸着現象に関していえば、明確な答えを与えるものは皆無であった。我々はこれまでに酸素分子を多孔性配位高分子のマイクロ孔中に酸素分子を 1 次元に配列させ、その構造解析に成功している（図 1）。我々が用いた多孔性配位高分子の細孔構造は非常に均一性に優れ、細孔の形も他の多孔性物質では実現しにくい低次元のものが合成でき、微視的なマイクロポアフィリングを研究する上で適したマイクロ孔物質

であるといえる。ところで酸素分子は最小の基底状態で $S=1$ のスピンを有している磁性分子としてその磁気挙動による興味は大きいですが、逆にその磁氣的相互作用により吸着の本質を明らかにするには不適であると考えた。そこで今回我々は、完全な球形でスピンや電気双極子を有していない、Ar、Kr、Xe といった希ガス分子をゲストと分子として用い、多孔性配位高分子に吸着させてその挙動を観測することとした。

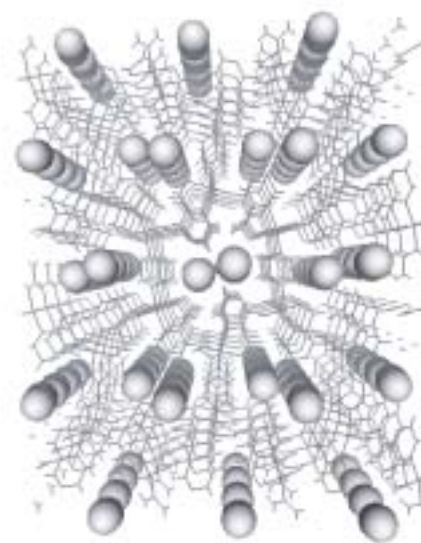


図 1. MEM/Rietveld 法により決定した CPL-1 および吸着した酸素分子の構造

実験

本研究では、 $4 \text{ \AA} \times 6 \text{ \AA}$ の一次元細孔を持つ多孔性配位高分子(CPL-1)および $9 \text{ \AA} \times 6 \text{ \AA}$ の(CPL-2)を用い、Ar、Kr、Xe 雰囲気下におけるシンクロトロン光源を用いた *in situ* 粉末 X 線回折測定によって直接観測を試みた。

結果及び考察

吸着ガスを室温での飽和蒸気圧のおよそ 8 割の圧力で導入し、順次冷却しながら粉末 X 線回折測定を行った。CPL-2 においてはすべてのガス分子で、CPL-1 においては Xe 以外で劇的なパターンの変化が観測された。

つづいて MEM/Rietveld 法によって解析することにより吸着状態の構造を決定することを試み、比較的単純な回折パターンの変化を示した CPL-1 に Ar を吸着させたものに関して構造を決定した。アルゴン分子は CPL-1 の細孔 1 つあたり、2 分子取り込まれていた。しかしながら酸素分子のときに観測されたような分子間においてダイマーは形成しておらず、ひとつずつ独立に存在していた。CPL-2 において Kr 雰囲気下における XRPD の温度依存性を図 2 に示す。300K か

ら 120K へと冷却するにしたがって、回折パターンが徐々に変化して行き、CPL-1 に酸素や、アルゴンを吸着させた時のような急激な回折の変化とは対照的なものとなった。CPL-2 の Xe も同様の緩やかな変化を伴うものであった。この結果は、吸着分子が特異的な位置に急激に吸着するのではなく、段階的にポテンシャルの異なったサイトへと吸着しているか、もしくはいったん吸着した分子が、低温にするにしたがって構造相転移しているものと考えられ、特異的な相互作用のない Kr や Xe のような希ガス分子において、マイクロ孔への吸着に際して複雑な段階を踏むものがあることを粉末 X 線回折測定によって明らかとした。

今後の課題

今回測定した回折パターンから構造決定できているものは単純な回折の変化のあった CPL-1 における Ar だけである。複雑な回折の変化のあるものの構造決定を行ってこそ、そのナノ空間中で分子の吸着現象に対するさらなる深い知見を獲得できるものと考えられ、引き続き他の測定結果に関しても構造決定していく必要がある。

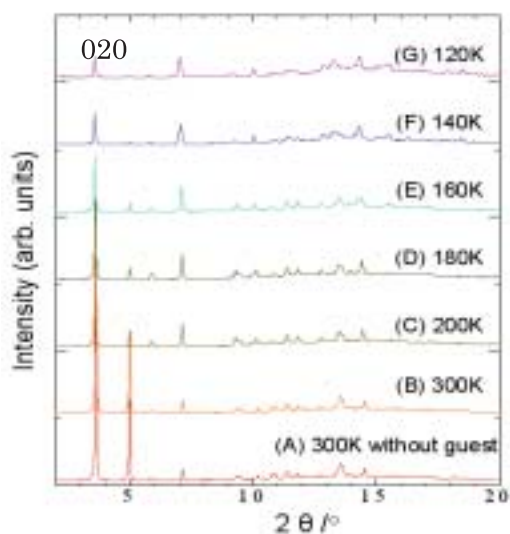


図 2. Kr、80kPa 中の CPL-2 の XRPD パターン

発表論文

R. Kitaura, S. Kitagawa *et al.*, *Science* **298**, 2358-2361 (2002).