

酸性吸着サイトを持つ多孔性配位高分子による水素吸着メカニズムの解明 Elucidation of Mechanism for Hydrogen Adsorption by Microporous Coordination Polymers with Acidic Adsorption Sites

北川 進^a、堀毛悟史^a、田中大輔^a、坂本裕俊^a、長谷川真平^a、
下村 悟^a、中川啓史^a、小林達生^b、久保田佳基^c、高田昌樹^d

Susumu Kitagawa^a, Satoshi Horike^a, Daisuke Tanaka^a, Hirotohi Sakamoto^a, Shinpei Hasegawa^a,
Satoru Shimomura^a, Keiji Nakagawa^a, Tatsuo Kobayashi^b, Yoshiki Kubota^c, Masaki Takata^d

京都大学^a、岡山大学^b、大阪府立大学^c、理化学研究所 / 高輝度光科学研究センター^d
Kyoto University^a, Okayama University^b, Osaka Prefecture University^c, RIKEN/JASRI^d

金属イオンと有機配位子とを組み合わせることで得られる、ナノ細孔を持つ多孔性金属錯体集積体は、設計性の高い新しいガス吸着材として注目を集めている。本報告では特に水素吸着のメカニズムを解明するため、マイクロ孔壁面にルイス酸性金属イオンサイトを持つ銅(II)多孔性錯体を用いて、高輝度 X 線によるゲスト分子吸着時の粉末回折パターンの変化を追跡した。そして MEM/Rietveld 解析により、細孔内部でゲスト分子がどのように吸着されているかの直接観察を行い、ホストとの相互作用について検討を行った。

Coordination polymers which are constructed from transition metal ions and organic bridging ligands have attracted a great deal of attention. In this report, to clarify the mechanism of hydrogen adsorption to microporous coordination polymers, we measured XRPD pattern by the synchrotron radiation on the BL02B2 beam line at the SPring-8. MEM/Rietveld analyses of microporous coordination polymer with guest molecules at various temperature indicate that the characteristic host-guest interaction are successfully observed.

背景と研究目的

多孔性配位高分子は、金属イオンとそれをつなぐ架橋配位子からなり、その組み合わせにより、様々な大きさ・形状・性質の細孔をナノレベルで設計・構築できることから、新しい多孔性物質として注目を集めている¹⁾。特に、最近においては、水素吸蔵材料として有望であると考えられており、その応用へ向けた研究報告例が数多くなされつつある^{2,3)}。水素吸蔵能を評価するにあたっては、どれだ

け多量のガスを吸蔵できるか、ということの他に、いかにマイルドな条件（温度、圧力）で吸蔵できるか、という問題がある。そこで、水素に対するアフィニティが高い、すなわち吸着エネルギーの大きな細孔をもつ多孔体の開発が望まれている。その設計指針として、細孔壁面にゲスト分子がアクセスできる酸性吸着サイト、特にルイス酸性点として働く金属イオンを埋め込むことが提唱されている^{4,5)}。しかし、従来の多孔性配位高分子で

は、金属イオンは通常骨格の節の部分に位置し、その化学機能が有効に生きる構造とならない。それとは別の金属イオンを合理的に多孔体の細孔壁面に取り込み、その機能性を付与する事ができれば、細孔壁面に金属イオンが規則的に高密度で分散された、これまでにない多孔体の展開につながる⁹⁾。そのような設計指針の下で合成した多孔性配位高分子

$[\text{Cu}_2(\text{pzdc})_2\{\text{Cu}(\text{pyac})_2\}](\mathbf{1})$ (pzdc = pyrazine-2,3-dicarboxylate, pyac = 3-(4-pyridyl)-2,4-pentane-dione) が単結晶で得られ、これはピラードレイヤー型の構造をとっており、そのレイヤー部分には、可逆的に水を吸脱着できる銅イオンサイトが存在することが単結晶 X 線構造解析からわかっている (Fig. 1)。この銅イオンサイトには小分子ゲストのアクセスが可能である。ゲストフリーの状態、および吸着状態の構造を決定し、その電子状態からアフィニティサイトとしての評価を行うことを目的として、に各種ゲストを導入しながら粉末回折測定を行う。今回は、水素吸蔵能評価の前段階として、細孔内への出し入れが簡便である水の吸着挙動を追うことによって、レイヤー内銅イオンのアフィニティサイトとしての評価を試みた。

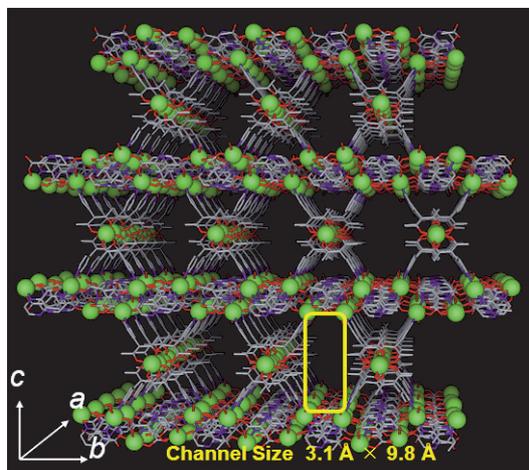


Fig. 1 Crystal Structure of **1**.

実験

BL02B2 において吸着実験用のサンプルホルダーにガスハンドリングシステムを接続し、ガスを吸着させながら回折測定を行った。検出器としては常設の大型デバイシェラカメラを用いた。加熱・冷却には液体窒素およびヘリウム吹きつけ冷却装置を用いた。試料は内径 0.4 mm のガラスキャピラリーの先端に 2.0 mm 程度の幅になるように入れ、サンプルホルダーに装着した。合成直後の **1** はその細孔内にゲスト分子として水を取り込んでおり、吸着実験の前処理として、410 K で加熱および、減圧を行い、**1** をゲストフリーの状態にした。その後、冷却を行い、細孔内が空の状態での回折パターンを収集した。また、試料を大気中に開放して、温度を変化させることによってホストが大気中の水を吸脱着するに伴って変化する一連の回折パターンデータを収集した。

結果、および、考察

開放系、密閉系ともに 90K - 410 K の温度範囲で回折測定を行ったところ、本質的には 2 種類の回折パターンが得られたので、Fig. 2 に示す。b) に示すパターンは、単結晶構造から得られるシミュレーションのパターンと一致しており、試料として適切なものであることが確かめられた。c) および d) に示すパターンはそれぞれ、高温におけるものである。強度関係に違いはあるものの、ピーク位置は同じであり、ゲストとして取り込まれていた水が、配位水も含めて完全に除去され構造を反映していると思われる。c) は、b) から d) への転移への中間的な状態を反映している。的また、格子定数の決定に大きく関与する低

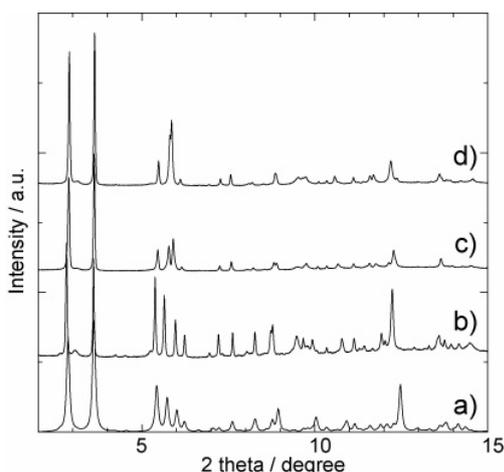


Fig. 2 XRPD patterns of **1**. a)simulation from single crystal structure, b)as-synthesized, R.T. c) open system, 390 K, and d)closed system, 410 K

角のピークの位置が、それぞれのパターン間でほとんど変化していないことから、脱水しても多孔性構造が保たれていることが示唆される。このゲストフリー構造の解析によって、アフィニティサイト周りの環境の解明が期待される。

今後の課題

今回の実験で、**1**のゲストフリーの状態についての詳細な情報が得ることができ、現在この状態の構造解析中である。また、細孔内に取り込まれていた水分子のうち、配位水のみが存在している中間状態があることが熱重量分析等から示唆されている。しかしながら、今回の実験では温度をコントロールすることによって吸着状態を変化させる、という手法によったため、それに対応するこの状態の回折パターンが得られなかった。今後は、水蒸気導入圧力をコントロールすることで、中間状態の回折パターンを収集し、MEM/Rietveld法による構造解析を行う。この知見をもとに他のゲスト分子についても、吸着状態のその場観測および解析を行う。多孔

性錯体の相互作用部位とゲスト分子間における特異な相互作用（例えば電荷移動）の探索は、本研究の結果を踏まえた多孔性錯体の設計指針によって、今後発展していくことが予想される。

参考文献

- 1) S. Kitagawa, R. Kitaura, S.-i. Noro, *Angew. Chem. Int. Ed.* **43** (2004) 2334-2375.
- 2) J. L. C. Rowsel, O. M. Yaghi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **44** (2005) 4670-4679.
- 3) Y. Kubota, M. Takata, R. Matsuda, R. Kitaura, S. Kitagawa, K.-i. Kato, M. Sakata, T. C. Kobayashi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **44** (2005) 920-923.
- 4) B. Chen, N. W. Ockwig, A. R. Millward, D. S. Contreras, O. M. Yaghi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **44** (2005) 4745-4649
- 5) M. Dincă, A. Dailly, Y. Liu, C. M. Brown, D. A. Neumann, J. R. Long, *J. Am Chem. Soc.* **128** (2006) 16876-16883.
- 6) S. Kitagawa, S.-i. Noro, T. Nakamura, *Chem. Commun.* (2006) 701-707.