

多孔性金属錯体の細孔表面の相互作用金属イオンサイトに 吸着した酸素分子の直接観察

Direct Observation of Oxygen Molecule Adsorbed to the Active Metal Sites on the Surface of Porous Coordination Polymers

北川 進^{a,b}, 田中 大輔^a, 坂本 裕俊^a, 下村 悟^a, 中川 啓史^a,
樋口 雅一^b,

久保田 佳基^c, 羽野 弘子^c, 南方 千晴^c, 松浦 緑^d, 宮村 真理子^d,
小林 達生^e, 堀 彰宏^e, 山口 毅典^e

Susumu Kitagawa^{a,b}, Daisuke Tanaka^a, Hirotohi Sakamoto^a, Satoru Shimomura^a, Keiji Nakagawa^a,
Masakazu Higuchi^b,

Yoshiki Kubota^c, Hiroko Hano^c, Chiharu Minakata^c, Midori Matsuura^d, Mariko Miyamura^d,
Tatsuo C. Kobayashi^e, Akihiro Hori^e, Takenori Yamaguchi^e

^a京都大学, ^b理化学研究所, ^c大阪府立大学, ^d大阪女子大学, ^e岡山大学

^aKyoto Univ., ^bRIKEN, ^cOsaka Prefecture Univ., ^dOsaka Women's Univ., ^eOkayama Univ.

近年、多孔性金属錯体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ている。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な活性化状態が実現できることが期待される。本課題においては、細孔内に金属イオンサイトの露出が期待される多孔性錯体について、脱溶媒状態での構造、および酸素吸着状態における構造を得るための粉末回折データを得た。

For further functionalization of Porous Coordination Polymers (PCPs), recently some efforts have been made to introduce various functional groups to the pore surface of PCPs to which guest molecules can access. If these active site can be align at desirable positions on pore surface, specific condensation state or activation of guest molecules is expected. In this beamtime, we obtained powder diffraction data of a PCP which is expected to expose accessible metal site on its pore surface to determine the desolvated and oxygen adsorbed structures.

キーワード：多孔性配位高分子、粉末 X 線回折、吸着構造、分子配列

背景と研究目的： 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均一なマイクロ孔を形成する多孔性金属錯体は、貯蔵材、分離材、触媒として高い特性を示すことが明らかとなっており、近年活発に研究がなされている。

近年、多孔性金属錯体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ている。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な活性化状態が実現できることが期待される。しかし、従来の研究において、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。本課題においては、細孔内に金属イオンサイトの露出が期待される多孔性錯体 $\mathbf{1}$ (Fig.1)¹⁾について、脱溶

媒状態での構造、および酸素吸着状態における構造を得るための粉末回折データを得た。

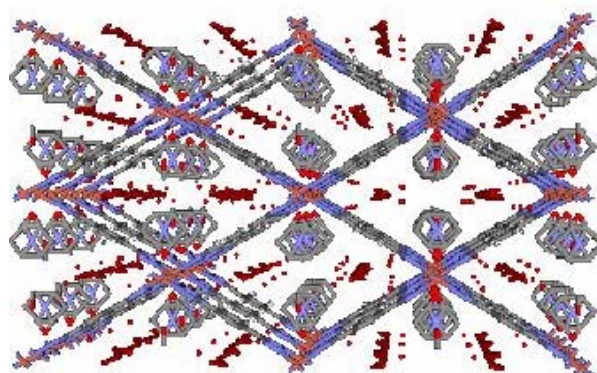


Fig. 1. Crystal structure of a porous coordination polymer, 1.

実験： 微量試料により統計精度の高いデータを測定するためには長時間の測定時間が必

要となり、同時に全回折パターンを測定できる2次元検出器イメージングプレートを用いた測定が威力を発揮する。よって、イメージングプレートを用いた透過法により測定を行った。また、気体分子の吸着実験はガラスキャピラリーに封入した吸着母体（多孔性金属錯体）をゴニオメーターに取り付け、そこへ圧力調整器を通したラインを接続しそこから気体分子を導入した。これにより、粉末試料のガスおよび蒸気雰囲気圧力を制御し、90Kの低温から室温までの温度を制御行い、高い角度分解能でかつ統計精度の高いデータを得ることに成功した。本研究によって、構造柔軟性を有する多孔性金属錯体の吸着挙動を構造的に追跡することに成功した。

結果、および、考察： 単結晶 X 線構造解析の結果から、**1** の銅イオンには合成溶媒である DMF が配位しており、これは減圧加熱によって除去できることが熱重量分析により示唆されている。また、酸素吸着等温線は特徴的な段階的吸着挙動を示し(Fig.2)、これは DMF が脱離した銅イオンサイトが配位不飽和状態になっていると考えられ、ここに特異的に吸着するものと考えられる。そこで、BL02B2 の回折計を用い、吸着等温線のステップ部分にあわせた圧力で酸素原子を導入し、その構造情報を得ることを試みた。得られた回折パターンは、吸着量に依存してその結晶構造が非常に柔軟に変化していることを明らかにした(Fig. 3)。回折パターンを解析したところ、ゲストの包摂に対応し、結晶構造を膨張させることがわかった。現在、得られたデータをより詳細に解析し、その構造情報および吸着した酸素の状態について検討している。

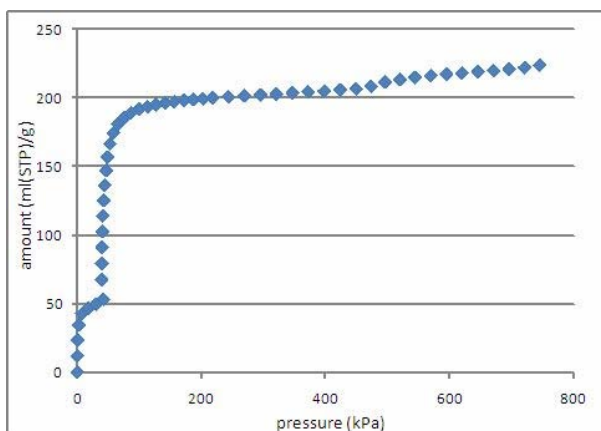


Fig. 2. Adsorption isotherm of **1**

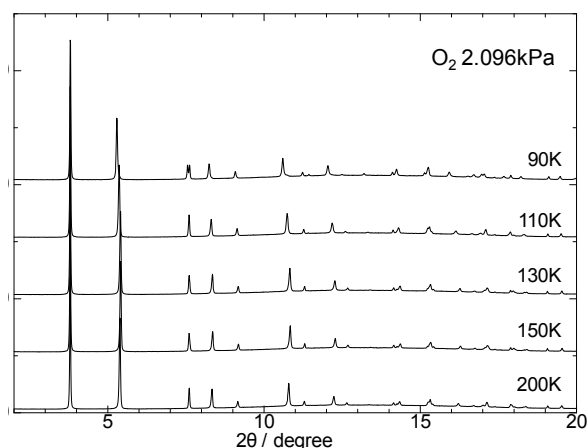


Fig. 3. Powder diffraction patterns of **1** under 2.096 kPa of O₂ at various temperature (cooling).

今後の課題： 今回の試料のように、金属イオンサイトのようなより強い相互作用が期待されるサイトを介して、ゲストを細孔内に取り込むことのできる、多孔性配位高分子は、いまだ例が少なく、ガス分子の吸着構造が明らかにされた例はない。これを明らかにすることにより、酸素—フレームワーク間の相互作用を可視化することにより、その特異的な吸着メカニズムを解明できることが期待される。また、細孔内に配列した酸素分子の磁気挙動にも興味を持たれる。本課題によって、この試料の段階的吸着は、細孔内の金属イオンの効果だけでなく、吸着に伴う細孔構造の変化にも要因があることが示唆されたので、これを考慮した、ガス導入圧力、および、温度の設定を最適化した状態での吸着状態その場観測が行える実験を計画したい。

参考文献

- 1) M. Dinca, A. Dailly, Y. Liu, C. M. Brown, D. A. Neumann, J. R. Long, *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, (2006) 16876-16883.