

多孔性金属錯体の細孔内への選択的吸着状態の直接観測 Direct Observation of the Arrangement of Adsorbed Molecules in the Nano Space

北川 進^{a,b,c}, 米田 宏^a, 坂本 裕俊^a, 下村 悟^a, 中川 啓史^a,
樋口 雅一^b, 松田 亮太郎^c, 廣瀬 雷太^c,
久保田 佳基^d, 南方 千晴^d, 宮村 真理子^d, 岡島 靖人^d,
小林 達生^e, 堀 彰宏^e, 戸田 洋平^e

Susumu Kitagawa^{a,b,c}, Hirotohi Sakamoto^a, Satoru Shimomura^a, Keiji Nakagawa^a,
Masakazu Higuchi^b, Ryotaro Matusda^c, Raita Hirose^c
Yoshiki Kubota^d, Chiharu Minakata^d, Mariko Miyamura^d, Yasuhiro Okajima^d
Tatsuo C. Kobayashi^e, Akihiro Hori^e, Yohei Toda^e

^a京都大学, ^b理化学研究所, ^c科学技術振興機構, ^d大阪府立大学, ^e岡山大学
^aKyoto Univ., ^bRIKEN, ^cJST, ^dOsaka Prefecture 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 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 Porous Coordination Polymer (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成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1(Fig.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。

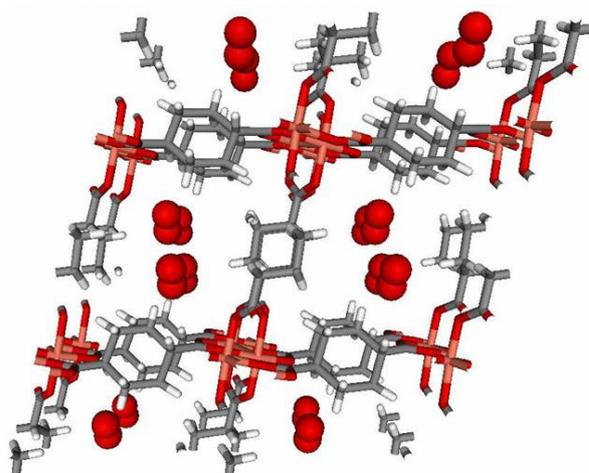


Fig. 1. Crystal structure of a porous coordination polymer, 1.

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を行い、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：キャピラリーに充填し、ガスハンドリングシステムに接続したサンプルを 373K で加熱真空引きすることにより、合成時に取り込まれていたゲスト溶媒を除去した。つづいて低温吹き付け装置により、サンプルを冷却していくと、180K 付近で回折パターンが変化することが確認された。さらに140K まで降温したのちに、酸素を 80kPa 導入し、90K まで冷却した。90K における回折パターンについて MEM/Rietveld 法による解析を行った結果、フレームワーク中の露出が期待されていた銅イオンサイトは、隣り合う 2

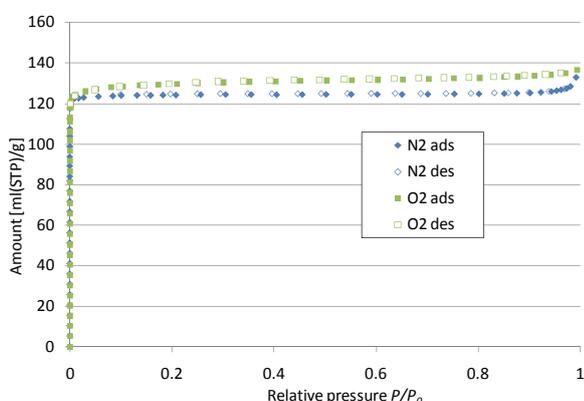


Fig. 2. Oxygen and Nitrogen sorption isotherms of 1 at 77K.

次元グリッドの等価な銅イオンサイトと相互配位することによって、1次元細孔をもつ3次元骨格に変換しており、その1次元細孔内に酸素分子が配列していることが明らかとなった。

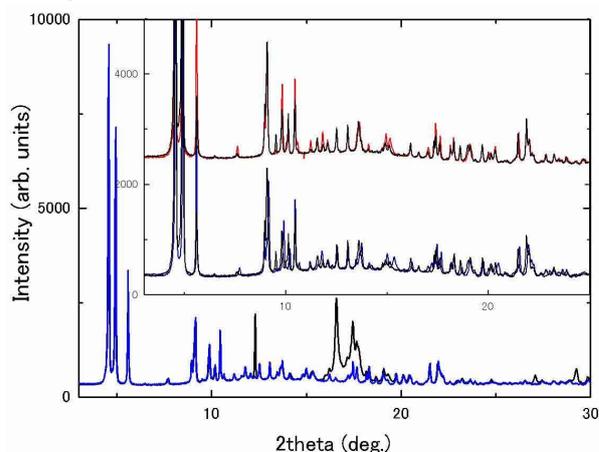


Fig. 3. Variation with time of the powder diffraction pattern of 1 under 80 kPa of O₂.

今後の課題：今回用いた多孔性錯体のように、その細孔内に、酸素や窒素といったガス分子を規則的に配列させることができ、それを結晶学的に構造決定できた例は、いまだ非常に少なく、配列したガス分子の物性研究のための新しいフレームワークを見つけられたことは非常に意義が大きい。現在この配列構造を持つ酸素の磁気的挙動に興味を持たれ、測定が行われている。しかしながら、今回得られたデータで解析を行うと、細孔内の温度因子が異常に高く見積もられてしまうという問題があり、より低温における吸着状態での回折測定が望まれている