

## 柔軟性を持つ多孔性金属錯体結晶の選択的ゲスト分子吸着現象解明への 構造的アプローチ

### Structural Approach for Clarification of the Dynamic Selective Sorption Property of the Porous Coordination Polymer with Flexibility and Crystallinity

北川 進<sup>a,b,c</sup>, 米田 宏<sup>a</sup>, 坂本 裕俊<sup>a</sup>, 下村 悟<sup>a</sup>, 中川 啓史<sup>a</sup>,  
樋口 雅一<sup>b</sup>, 松田 亮太郎<sup>c</sup>, 廣瀬 雷太<sup>c</sup>,  
久保田 佳基<sup>d</sup>, 南方 千晴<sup>d</sup>, 宮村 真理子<sup>d</sup>, 鱈川 泰<sup>d</sup>,  
小林 達生<sup>e</sup>, 堀 彰宏<sup>e</sup>, 戸田 洋平<sup>e</sup>

Susumu Kitagawa<sup>a,b,c</sup>, Hirotohi Sakamoto<sup>a</sup>, Satoru Shimomura<sup>a</sup>, Keiji Nakagawa<sup>a</sup>,  
Masakazu Higuchi<sup>b</sup>, Ryotaro Matusda<sup>c</sup>, Raita Hirose<sup>c</sup>  
Yoshiki Kubota<sup>d</sup>, Chiharu Minakata<sup>d</sup>, Mariko Miyamura<sup>d</sup>, Yasushi Wanikawa<sup>d</sup>  
Tatsuo C. Kobayashi<sup>e</sup>, Akihiro Hori<sup>e</sup>, Yohei Toda<sup>e</sup>

<sup>a</sup>京都大学, <sup>b</sup>理化学研究所, <sup>c</sup>科学技術振興機構, <sup>d</sup>大阪府立大学, <sup>e</sup>岡山大学  
<sup>a</sup>Kyoto Univ., <sup>b</sup>RIKEN, <sup>c</sup>JST, <sup>d</sup>Osaka Prefecture Univ., <sup>e</sup>Okayama Univ.

近年、ゲスト分子との相互作用によって構造を変化させることのできる柔軟な多孔性金属錯体が注目を集めており、ゲスト選択性の高い応答を示すことから、分子分離への応用が期待されている。このような柔軟な多孔性金属錯体へのゲスト分子の取り込みの動的プロセス、さらには特異的なゲスト分子の凝集状態を解明することは、今後の分子設計において不可欠である。本課題においては、インターデジテイト構造をもつCID錯体を用いて、いくつかの気体分子に対する動的な吸着現象を粉末回折測定によってとらえ、その選択性と構造変化との関係が明らかになった。

Recently, flexible Porous Coordination Polymers (PCPs), which can transform their crystal structure on the interaction with guest molecules, have attracted much attention. Because, they can exhibit highly guest selective behavior, they are expected to be a good candidate for molecular-sieving materials. Revealing dynamic processes of inclusion of guest molecules and specific confined state of guest molecules in the PCPs are essential for further materials design. In this beamtime, by introducing some gas molecules to an interdigitated coordination framework, dynamic adsorption processes are studied by measurements of in-situ powder diffraction method and we found some relation between the selectivity and structural transformation.

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：** 従来の多孔性材料であるゼオライトや活性炭とは異なり、金属と有機物によって構成される多孔性金属錯体は結晶性物質でありながらその高い規則性を保ちつつ外場やゲスト分子に反応して柔軟に構造を変化しうる新しい多孔性材料である。オンゲストロームオーダーの細孔を高密度に配列させる結晶性と構造柔軟性が共存する多孔性金属錯体は生体系が見せる究極の選択性をもって高密度、高効率的分離可能な次世代材料となりうる。そのためには多孔性錯体が示す構造柔軟性を合目的的に設計、制御していくことが不可欠であり、動的挙動を正確に解明することが必要である。本課題では我々がこれまで合成した、構造とその柔軟性を合理的に設計しうる 2 次元レイヤー構造がかみ合

うようにして細孔を形成するインターデジテイト構造をもつCID錯体を用いて、いくつかの気体分子に対する動的な吸着現象を粉末回折測定によってとらえ、その選択性と構造変化との関係が明らかになった。

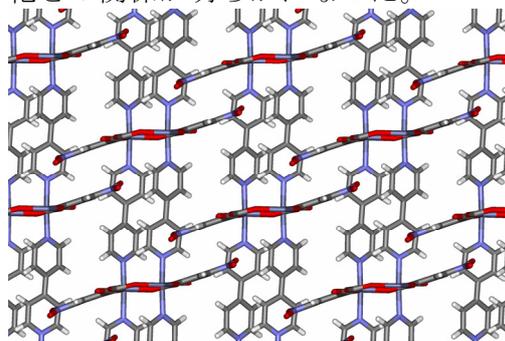


Fig. 1. Crystal structure of a porous coordination polymer, 1.

**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、さらにヘリウム吹き付けを用いることで極低温領域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：** 本課題で用いた CID 錯体は単結晶 X 線構造解析の結果から、ニトロイソフタル酸と亜鉛イオン、4,4'-ビピリジンによって構成される二次元レイヤーを構築し、それらが互いに重なり合っただジテイト構造をなしていることが確認されている (fig. 1)。この CID 錯体を二酸化炭素、窒素、酸素などのガス雰囲気下におき、温度を可変させながら X 線回折のその場測定実験を行った。その結果二酸化炭素を吸着した状態において顕著な回折ピークの変化が確認され、特異的な選択性に大きく寄与していることが予想される結果となった。またその対照実験として行った真空下での温度可変粉末回折測定では温度に対して線形的にその構造が変化していくことを確認し、興味深い結果が得られた (fig. 2)。今後得られたデータをより詳細に解析し、Rietveld 法によりその構造情報を検討することによって、構造柔軟性や選択性の起源を解明するとともに、選択性の制御に

向けた重要な情報を得られるものと考えられる。

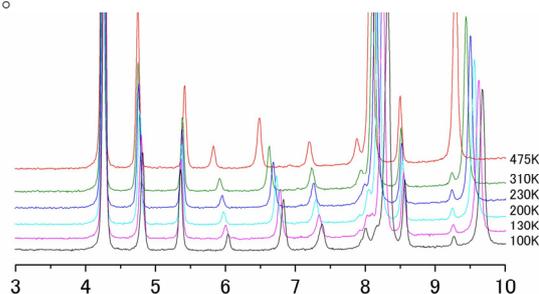


Fig. 2. Variable temperature powder diffraction patterns of **1** under vacuum condition.

**今後の課題：** 今回の試料のように、インターデジテイト型の構造をもち、ゲスト分子を、その構造を変化させながら細孔内に取り込むことのできる柔軟な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。これを明らかにし、ゲスト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。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。