



柔軟な多孔性配位高分子の 炭化水素ガス吸着下における粉末 X 線構造解析

細野 暢彦, 佐藤 洋平, 北川 進
京都大学 高等研究院 物質-細胞統合システム拠点

キーワード：多孔性配位高分子, Metal-Organic Framework, ガス吸着, ガス分離

1. 背景と研究目的

多孔性配位高分子¹（PCP または MOF）は、有機配位子と金属イオンが自己組織化的に集積され形成する多孔質有機金属錯体である。その構造は Å~nm サイズの細孔を無数に有しており、細孔内部にガス分子を吸着する。ある一部の PCP は、一定以上のガス導入圧力を超えると柔軟に構造を変化させ、吸着を開始する「ゲート挙動」を示すものがある。このゲート挙動はガス種によって応答が異なるため、本性質を利用して効率的なガス分離が可能である。ゲート挙動のメカニズムとガス選択性については未解明な部分が多く、低温・ガス導入下という特殊な条件での放射光粉末 X 線構造解析が強力な研究手法となっている。

エタン・エチレン、プロパン・プロピレンといった炭化水素類は高分子材料などの原料として用いられ、産業として重要な化合物である。一方で、それらの分離は低温プロセスによって行われており、エネルギー面での問題を抱えている。本実験では、その柔軟性 PCP についてプロピレン導入下での放射光粉末 X 線構造解析を行い、ガス分子の吸着サイトを特定することで吸着メカニズムの解明を試みた。

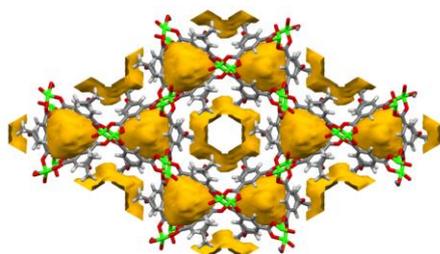
2. 実験内容

PCP 粉末を入れたキャピラリーにガスハンドリングシステムを接続し、ガスシリンダーからのプロピレンガスをキャピラリー内に導いた状態で粉末 X 線回折測定（PXRD）を行った。キャピラリーホルダーはビームライン保有のものを利用した。温度は窒素吹付型温度制御装置で制御し、ガスハンドリングシステムには自作のものを使用した。ガス導入圧力はニードルバルブで調整し、圧力センサーでモニターすることで、測定中に 1 bar を保つよう制御した。

3. 結果および考察

脱着状態およびプロピレン吸着状態の PCP について、放射光粉末 X 線構造解析を試みた。構造解析結果の一部を図 1 に示す。プロピレン分子の吸着によりフレームワークおよびチャンネル構造が変化することが明らかとなった。現在、プロピレン分子の吸着サイトを明らかにするため更に解析を進めている。

(a) 脱着状態



(b) プロピレン吸着状態

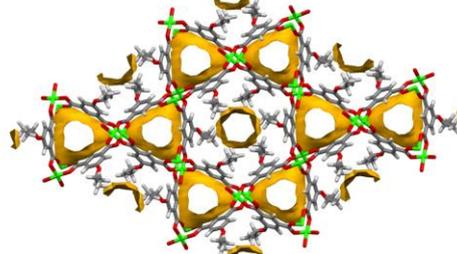


図 1. (a)脱着状態, (b)プロピレン吸着状態の PCP の構造

4. 参考文献

1. Sato, H.; Kosaka, W.; Matsuda, R.; Hori, A.; Hijikata, Y.; Belosludov, R. V.; Sakaki, S.; Takata, M.; Kitagawa, S. *Science* **2014**, *343*, 167–170.