



活性化方法により構造変化するフレキシブル配位高分子の乾燥構造の解明

大竹 研一, Mohana Shivanna
京都大学 高等研究院

キーワード：多孔性配位高分子, PCPs, 乾燥構造, 単結晶構造解析

1. 背景と研究目的

多孔性配位高分子(Porous Coordination Polymers: PCPs)または有機-金属骨格体(Metal-Organic Frameworks: MOFs)は、金属イオンと多座配位子からなる結晶性を有した無機-有機ハイブリッド材料である(図1)。^[1]PCPはその特徴として、多様な構成要素(配位子、金属イオン、カウンターアニオン等)の選択が可能であることによる高い構造設計性が挙げられる。我々は近年、このPCPの科学をさらに発展させ、骨格に柔軟性を導入した、フレキシブルPCPの開発を行ってきた。フレキシブルPCPは、ガス種に応答して構造を柔軟に変えて吸着する性質を有する。特に、ガスの種類に応じたある一定の圧力以上でゲートが開きガス分子を吸着する現象は、PCPのゲートオープン挙動と呼ばれている。^[2]こうしたPCPのゲートオープン挙動は、ガス分離の応用に有用であるが、その詳細な機構については解明するには、フレキシブルPCPのゲストフリーの乾燥構造を知ることが不可欠である。しかし、フレキシブルPCPの単結晶は、乾燥構造にする際にひび割れなどが生じ、実験室系の単結晶回折装置では測定が難しいことが多い。そこで、あいちシンクロトロンビームラインBL2S1における、シンクロトロン光を用いた単結晶X線回折測定を試みた。

2. 実験内容

波長には、Zn元素から構成される試料を持ち込む。そのため、BL2S1で使用可能かつ、特性X線に重ならない0.75 Åを使用した。検出器にはBL2S1に備え付けのQ270(CCD)を用いた。また、コールド窒素ガス吹きつけ型冷却装置を用いて、低温(100 K~200K)での測定をおこなった。乾燥処理後における構造解明をするため、事前に単結晶試料は120 °C真空加熱処理を行った後、吸湿による構造変化を防ぐためにバイアルに封じて持ち込んだ。単結晶試料は、18 mmのCrystalCapを磁石でマウントを行った。

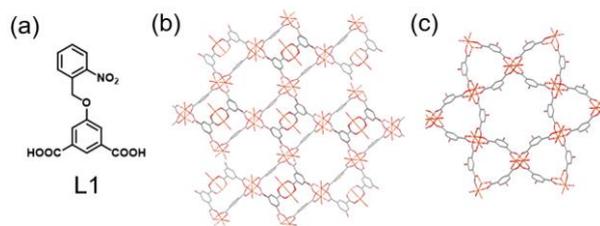


Fig.1 (a) Cu-PCP-1の合成に用いた配位子 (b)合成直後の結晶構造 (c) 本実験で得られた乾燥後の構造

3. 結果および考察

今回我々は、オープンメタルサイトとフレキシブルな構造を同時に有するPCPを新規に合成した。より具体的には、Cu(II)イオンと5位に芳香族系の官能基を持つイソフタル酸配位子(L1:Fig.1a)から、フレキシブルPCP [Cu₂(L)₂(H₂O)₂]_∞ (Cu-PCP-1)であり、Fig.1bに示す構造を有することが実験室系のX線構造解析から分かっていた。しかし、実験室系の単結晶回折装置では、そのゲストフリーの乾燥構造については分かっていた。あいちシンクロトロンにおいて、真空乾燥処理を行った単結晶回折測定を行ったところ、結晶の質が良くないために高解像度のデータは得られなかったが、結晶構造がKagome格子状の構造に変化していることが示唆された(Fig.1c)。今後、こうした構造変化の過程やメカニズムについても詳細に検討したいと考えている。

4. 参考文献

1. S. Kitagawa., et al., Angew. Chem. Int. Ed., 2004, 43, 2334.
2. S. Krause., et al., Angew. Chem. Int. Ed., 2020, 132, 15438.