

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 4 月 24 日現在

機関番号：12605

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2012～2013

課題番号：24750200

研究課題名(和文) 配位高分子錯体の結晶表面に着目した特異的分子吸着挙動の精密制御

研究課題名(英文) Fine control of specific molecular adsorptivity on a porous coordination polymer by surface modification

研究代表者

近藤 篤 (Kondo, Atsushi)

東京農工大学・工学(系)研究科(研究院)・助教

研究者番号：60533619

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円、(間接経費) 1,080,000円

研究成果の概要(和文)：ある条件で自発的に動き、二酸化炭素を選択的に吸着するという特異な吸着現象を示す結晶性配位高分子錯体に着目し、その材料のさらなる吸着特性の精密制御を目指し、異なる種類の有機配位子(第二有機配位子)を用いてその配位高分子錯体の修飾を行った。各種の検討の結果、第二有機配位子は微量しか含まれていないものの、未修飾の配位高分子錯体が吸着しない炭化水素を室温付近で新たに吸着させることに成功した。吸着状態での材料評価により、その配位高分子錯体が構造変化をしていることが明らかとなり、新たなガスに対しても特異な吸着機能を付与できたといえる。

研究成果の概要(英文)：Focused on the unique function of a crystalline porous coordination polymer, which is selective CO₂ adsorption accompanied with structural change, modification of the material by secondary organic ligands was performed for fine control of the adsorptivity. Based on the several analytical experiments, the modified materials contain quite small amount of the secondary organic ligands, and however they surprisingly adsorb a hydrocarbon at near room temperature that the pristine material cannot adsorb at the same condition. Evaluation of the modified materials with gas molecules clearly indicated structural change of the materials through the adsorption, indicating a success to give a new function on the materials.

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学・無機工業化学

キーワード：多孔体 吸着 配位高分子

1. 研究開始当初の背景

配位高分子錯体と呼ばれる材料は 1990 年代初頭から急速に発展してきた材料であり、現在も世界中で研究されている。この配位高分子錯体は無機イオンもしくは無機イオン酸化物クラスターと有機配位子から構成される結晶性材料であり、分子もしくは原子レベルで制御された多様な構造を構築できる。そして、そのような特性を利用して精密に制御されたナノ空間を材料に付与することができるため、ゼオライトや炭素材料などの細孔性材料とともに、吸着・分離材として非常に魅力的な材料と捉えられている。特に、結晶でありながら柔軟性をもち、特定の条件で自発的に構造変化する配位高分子錯体は従来の細孔性物質には見られない特異かつ優れた物性を示すことが近年報告されており、その物性を利用した選択的ガス吸着・分離特性が評価・検討されている。提案者らは二次元シート型モチーフが積層した構造をもつ柔軟な銅配位高分子錯体 $[\text{Cu}(\text{bpy})_2(\text{BF}_4)_2]$ ($\text{bpy} = 4,4'$ -bipyridine) に着目し、その吸着特性や吸着に伴う構造変化の解明などを行っている。この銅配位高分子錯体はゲート吸着と呼ばれる特異な吸着等温線を示す材料として、世界で初めて報告された物質である。ゲート吸着とは、ある圧力までは吸着がほとんど発現しないが、ある圧力になると突如として吸着する現象であり、非細孔体から細孔体へと構造変化することで発現する。このゲート吸着特性を利用することで $\text{CO}_2/\text{N}_2/\text{O}_2$ 混合ガスから CO_2 を室温付近で選択的に吸着・分離したり、次世代エネルギーとして注目されている CH_4 を室温付近で貯蔵できる。また、この銅配位高分子錯体の構成要素を変えた類似構造体では、ガス種に依存した多様な吸着応答特性を示すことを明らかにしてきた。このような柔軟性配位高分子錯体は学術的に興味深いのみならず、実用面においても吸着を含めた多方面での応用可能性を有した材料であり、さらなる発展が期待される。吸着メカニズムを理解し、その制御要因を突き止め、利用・発展されるというサイクルを構築するためにも、特異な吸着の制御要因の解明が望まれている。

2. 研究の目的

近年、提案者らは先に述べた銅配位高分子錯体のゲート吸着が発現する圧力近傍において、温度・圧力を精密に制御してガス存在下で X 線回折パターンを測定した。その結果、ゲート吸着の発現する圧力より低圧にもかかわらず、わずかな構造変化が起きていることを見出した。この銅配位高分子錯体は、初期状態には開いた細孔がなく、多量に分子を吸着するためには構造変化して開いた細孔を形成する必要がある。そのため、XRD パターンにより見られたわ

ずかな構造変化は、結晶表面へ吸着した分子が銅配位高分子錯体の結晶表面に構造変化を誘起したものであると考えた。つまり、結晶表面・界面を制御できれば、動的吸着挙動を示す配位高分子錯体の吸着特性を制御できると考えられるため、本研究では有機分子を用いた化学処理により結晶表面を制御し、特定ガスの吸着特性発現、抑制、非抑制を目指した。

3. 研究の方法

本研究は、特異な吸着挙動を示す配位高分子錯体 $[\text{Cu}(\text{bpy})_2(\text{BF}_4)_2]$ に着目し、その結晶表面を第二有機分子で化学的に制御することによりその吸着特性を制御することを目標とした研究である。その目標を達成するために、以下のような具体的な研究を行った。

(1) ゲート吸着特性を示す配位高分子錯体の詳細な合成法と物性の検討

スタンダードとして用いる銅配位高分子錯体を得るため、既知の合成法をもとに、合成時間、合成組成比、濃度、温度、冷却時間などの合成パラメータを変化させ、様々な条件で合成したサンプルを得た。それらのサンプルを XRD や TG、FT-IR、吸着測定により物性評価し、最適な標準結晶を得た。また、得られた結晶の XRD を様々な温度で測定することで、その結晶構造の温度依存性を検討した。

(2) 第二有機分子を含む銅配位高分子錯体の合成法の検討とキャラクタリゼーション

第二有機配位子には、bpy と類似の構造部位をもつ単座のピリジン系有機分子を選択した。本研究では、単座のピリジン系有機配位子としてピコリン、tert-ブチルピリジンを中心に検討した。第二有機配位子を添加するタイミングや、組成を様々な変えて合成した。得られたサンプルは、XRD、TG、FT-IR、CHN 元素分析、NMR などを用いてキャラクタリゼーションした。

(3) 第二有機配位子を含む銅配位高分子錯体の吸着特性

得られたサンプルの CO_2 吸着等温線測定を 273 K で行った。また、第二有機配位子と相互作用の期待される 2,2-ジメチルブタンの吸着等温線測定を同温度で行った。結晶内部の細孔の情報を得るために、303 K において水吸着を行った。また、2,2-ジメチルブタンの吸着状態のサンプルの XRD、FT-IR を測定した。

4. 研究成果

(1) ゲート吸着特性を示す配位高分子錯体の詳細な合成法と物性の検討

ゲート吸着を示す銅配位高分子錯体は $\text{Cu}(\text{BF}_4)_2$ 溶液と bpy 溶液を混合・攪拌する

だけで容易に得られる。しかし、合成条件によってはその吸着特性に大きな差が出る。図1に合成比、濃度、溶媒、温度などの条件を同じにして反応後の冷却時間のみ変化させたサンプルの273 KにおけるCO₂の吸着等温線の結果を示す。反応後の冷却時間が短いと、吸着量が大幅に減少することがわかる。XRD 測定の結果、冷却時間が10時間以下では別の結晶相が支配的であるが、冷却時間を12時間以上に長くするとゲート吸着を示す相へと変化することが明らかとなり、IRの結果ではBF₄⁻アニオンのν₃モードに対応する振動が冷却時間を長くするほど明確に現れてくることなどから、標準として用いる銅配位高分子錯体は冷却時間を十分取ったサンプルを選択する必要があることがわかった。

また、bpyの濃度は薄い溶液を用いると別相が合成されること、冷却温度を10以下にするとゲート吸着の圧力が変化することがわかった。一方、合成温度は50-90の範囲では生成物にほとんど影響がないことが明らかとなった。また、最適な条件で合成された銅配位高分子錯体の格子定数の温度依存性を303K-100Kの温度範囲においてXRDで確認したところ、低温ほど200,002などの回折線は高角側に移動したのに対し、020などの回折線はわずかであるが逆に低角側に移動した。つまり、この銅配位高分子錯体は異方的熱膨張を示すことがわかった。

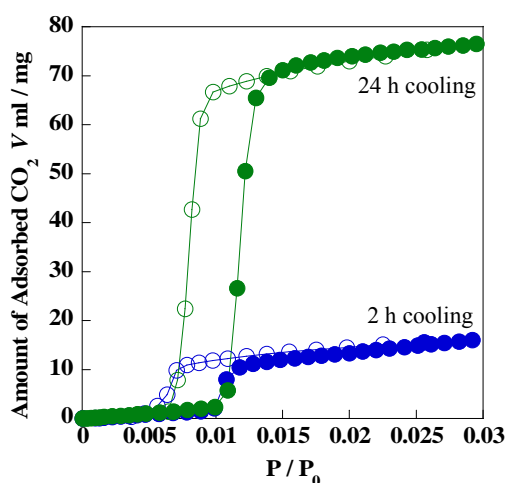


図1. 合成条件の異なる二つの銅配位高分子錯体の273 KにおけるCO₂吸着等温線。

(2) 第二有機配位子を含む銅配位高分子錯体の合成法の検討とキャラクタリゼーション

第二有機配位子を含む銅配位高分子錯体は、銅配位高分子錯体の合成時に第二有機配位子を加えることで合成した。以下、ピコリンを加えたものをCu-PI、tert-ブチルピリジンを加えたものをCu-TBP、未添加

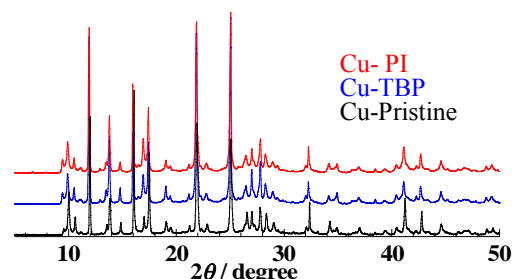


図2. 第二有機配位子で修飾した銅配位高分子錯体(赤: Cu-PI、青: Cu-TBP)と未修飾の銅配位高分子錯体(Cu-Pristine)の放射光X線回折パターン(λ = 1.5406 Å)。

のものをCu-Pristineと呼ぶ。大型放射光施設SPring-8における2θの範囲が5-50°の高分解能XRDパターンを図2に示す。図2が示すように、Cu-PI、Cu-TBP、Cu-PristineのXRDパターンがほとんど同じであることから、第二有機配位子であるピコリンやtert-ブチルピリジンを追加しても基本骨格構造は変化しないことがわかる。また、室温付近から500の範囲で窒素フロー条件下で測定したこれらのサンプルのTG曲線は、3つがほとんど重なっており、熱的挙動の類似性も示された。また、CHN元素分析においても、3つのサンプルの間でC、H、Nすべての元素の割合が±0.2%で一致した。

しかし、FT-IRの結果からわずかであるが第二有機配位子由来すると考えられる吸収がみられたことから、少量ではあるが第二有機配位子は結晶構造中に含まれていると考えられる。そこで、有機分子の検出に有効であるNMRを用いて第二有機配位子の検知、定量を試みた。Cu-PI、Cu-TBPを酸で分解し、銅イオンをpHコントロールして水酸化物として除去した後、有機物を抽出して¹H-NMRを測定した。その結果Cu-PIでは8.52 ppmにα水素、7.21 ppmにβ水素、2.30 ppmにメチル基の水素が積分比1:1:1.5で検出され、ピコリンの存在が明確に示された。また、bpyとの積分強度比より、ピコリン/bpy = 1/300であり、ピコリンの重量比はサンプルに対して約0.1wt%程度しか含まれていないことがわかった。tert-ブチルピリジンにおいても同様に検出され、その存在比はtert-ブチルピリジン/bpy = 1/600であり、重量比は0.08 wt%であった。

(3) 第二有機配位子を含む銅配位高分子錯体の吸着特性

第二有機配位子を含む銅配位高分子錯体Cu-PIとCu-TBP、またCu-Pristineの273KにおけるCO₂吸着等温線を図3に示す。Cu-PIとCu-TBPは共に相対圧0.01付近で急激に吸着を開始し、0.015付近ではほぼ吸着が終わり、0.03付近までほとんど吸着量の増加はなく、脱着過程では0.008付近で

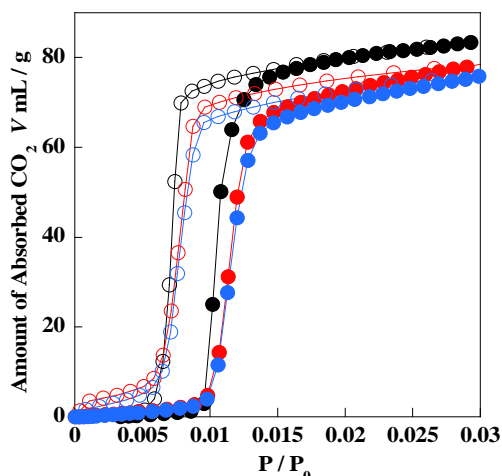


図3 . 273 Kにおける Cu-PI(赤)、Cu-TBP (青)、Cu-Pristine(黒)の CO₂ 吸着等温線。

急激にほとんどすべてのガスを脱着し、ゲート吸着を示した。第二有機配位子を用いるとわずかに吸着、脱着枝の立ち上がりは緩やかになり高压側にシフトするが、それ以外は大きな変化は見られなかった。

Cu-PI、Cu-TBP はそれぞれメチル基および tert-ブチル基をもち、2,2-ジメチルブタンはそれらとの相互作用が期待できるプローブ分子である。そこで、273 Kにおいて Cu-PI、Cu-TBP、Cu-Pristine への 2,2-ジメチルブタン吸着等温線測定を行った。その結果を図4に示す。Cu-Pristine は 273 Kにおいて 2,2-ジメチルブタンを吸着しない。しかし、Cu-PI と Cu-TBP は共に、相対圧 0.4-0.6 付近で急激に吸着し始め、脱着過程では相対圧 0.05 程度まで減圧してもほとんど脱着しない。CO₂、2,2-ジメチルブタンの分子占有体積を考え、吸着分子の占める体積を考察すると、2,2-ジメチルブタンは同温度で CO₂ が占める細孔内体積の約 2 倍に

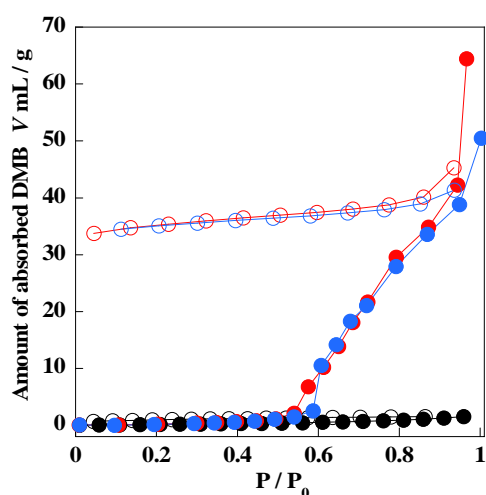


図4 . 273 Kにおける Cu-PI(赤)、Cu-TBP (青)、Cu-Pristine(黒)の 2,2-ジメチルブタン吸着等温線。

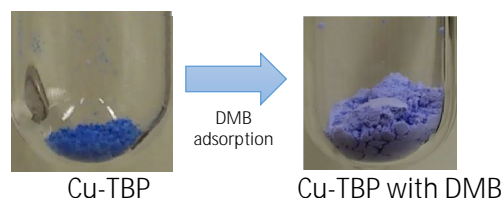


図5. Cu-TBP の 2,2-ジメチルブタン吸着前後のサンプル変化画像。

も及ぶことがわかった。2,2-ジメチルブタンの吸着は目視によっても確認できる。図5に Cu-TBP の 2,2-ジメチルブタン吸着前後の画像を示す。写真が示すように、吸着前後でサンプルの色が青から青紫色に変化し、体積が数倍に増加している。このような変化は Cu-PI においても同様に見られた。つまり、2,2-ジメチルブタンを吸着することにより、サンプルの色が変化し、大きく体積膨張したといえる。実際、2,2-ジメチルブタン吸着前後の Cu-PI と Cu-TBP の XRD パターンを比較すると明らかに変化しており、ダイナミックに構造変化しながら 2,2-ジメチルブタンを吸着していることがわかる。興味深いことに、Cu-PI や Cu-TBP は 2,2-ジメチルブタンの保持力が強く、サンプルを大気暴露しても 2,2-ジメチルブタンを 1 ヶ月近く保持する。一方、吸着状態のサンプルを加熱もしくは真空引きすることで、2,2-ジメチルブタンを脱離することができる。また、脱離後には Cu-Pristine と同様の構造に戻るということが XRD からわかっており、この吸着は物理吸着で進行していると考えられる。

図6に 303Kにおける水吸着等温線を示す。Cu-PI、Cu-TBP、Cu-Pristine すべてにおいて、低圧で急激に立ち上がる I 型に類似した吸着等温線を示し、脱着は低圧においてもその吸着を保持した。この様な挙

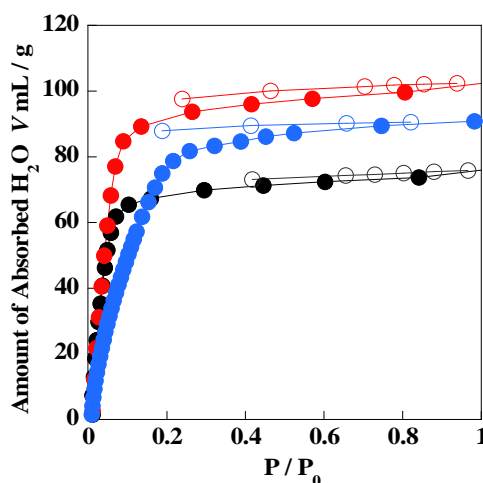


図6 . 303 Kにおける Cu-PI(赤)、Cu-TBP(青)、Cu-Pristine(黒)の水吸着等温線。

動は、CO₂の吸着挙動とは明らかに異なる。この材料は、銅(II)イオン1つに対して2つの水分子を結晶水として取り込んで、相転移的に別の結晶相に変化する。実際、Cu-Pristineの水吸着量は銅(II)イオン1つに対して2.02分子の水が吸着されており、化学両論的に変化していることがわかる。しかし、Cu-PIとCu-TBPはともに1つのCu(II)イオンに対し、2.7分子、2.4分子の水が吸着しており、第二有機配位子を含むことで新たな水吸着サイトが発現していることを示している。一方、吸着等温線の低圧での立ち上がり方を比較すると、Cu-TBPではCu-Pristineよりなだらかに吸着量が増加しており、疎水性が向上したことがわかった。水を吸着させたサンプルを10⁻¹ Pa以下で数時間真空引きしても結晶水を取り除くことはできない。この脱離挙動は2,2-ジメチルブタンとは明らかに異なっており、水が比較的強固に取り込まれていることがわかる。

以上のことより、ピコリンやtert-ブチルピリジンは単座の配位子であり、銅配位高分子の結晶外表面を修飾していると考えられる。しかし、外表面のみに限定されることなく、結晶内部にもbpyと置換して存在しているものと予想される。第二有機配位子で修飾することにより、もともと吸着しないガスを吸着させることができるようになったことは注目に値する結果であり、またごく微量の第二有機配位子により引き起こされた結果であることから、本手法の有効性を示すと考えている。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 1 件)

A. Kondo, T. Fujii, K. Maeda, "Tuning of Gate Adsorption: Modification of a Flexible Metal-Organic Framework by Secondary Organic Ligands", *Dalton Trans.*, 査読あり, **2014** (in press) DOI: 10.1039/C4DT00116H

[学会発表](計 2 件)

近藤 篤、"柔軟な高分子状金属錯体の特異的吸着挙動"、分子科学研究所研究会、金属クラスター錯体・高分子状金属錯体を舞台とした構造・機能の最前線(2014年3月12-13日、愛知・分子科学研究所)

藤井拓郎、近藤 篤、前田和之、"第二異種配位子を用いた柔軟性二次元配位高分子の吸着特性制御"、第64回コロイドおよび界面化学討論会(2013年9月18-19日、愛知・名古屋工業大学)

6. 研究組織

(1)研究代表者

近藤 篤 (KONDO ATSUSHI)