

令和元年5月14日現在

機関番号：24403

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K04866

研究課題名(和文) 精密電子密度解析による多孔性配位高分子の細孔内ポテンシャル観測

研究課題名(英文) Observation of electrostatic potential on the pore surface of porous coordination polymers by an accurate charge density analysis

研究代表者

久保田 佳基 (Kubota, Yoshiki)

大阪府立大学・理学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：50254371

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、Spring-8の高性能放射光源を利用した粉末X線回折実験により、多孔性配位高分子の骨格構造および吸着ガス分子の原子・分子レベルの構造と静電ポテンシャルを求めた。その結果、細孔表面にある分子の静電ポテンシャルを実験的に可視化することができた。研究期間中に吸着挙動・特性との関係解明までは至らなかったが、多孔性配位高分子における実験的静電ポテンシャル解析の方法は確立することができた。また、併せてガス吸着過程の観測を目指したガス吸着計測システムの高度化を行うことができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

多孔性配位高分子の構造研究は、その骨格構造の柔軟性のために一般的には困難であり、結晶構造に根ざした物性・機能の研究は少ない。本研究では実験データに基づき、多孔性配位高分子の原子・分子レベルから電子密度レベルの構造情報、静電ポテンシャルまでの情報を得る道筋を作った。この手法を用いることにより実験的手法と計算科学の理論的手法との両側面からこの物質群の研究が可能となり、さらなる新規機能性多孔性配位高分子の設計・合成に貢献するものと期待される。

研究成果の概要(英文)：Crystal structure at the atomic and electron density level, and electrostatic potential for the host framework and guest gas molecules of porous coordination polymers were obtained by using high performance synchrotron radiation light source of Spring-8. The electrostatic potential for the molecules on the pore surface was visualized experimentally. Although the understanding the relationship between the results and the gas adsorption behavior is not attained within the research period, the procedure to elucidate the experimental electrostatic potential in these materials were established. In situ measurement system of gas adsorption was also upgraded for the observation of gas adsorption process.

研究分野：構造物性

キーワード：結晶構造解析 電子密度解析 静電ポテンシャル 放射光回折法

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

多孔性配位高分子 (Porous Coordination Polymer:PCP) は、金属イオンと有機分子の配位結合により構成される結晶物質であり、ナノサイズの細孔が規則正しく配列した骨格構造を持つ。多孔性材料はその細孔を利用してガス分子の貯蔵や分離・精製、プロトン伝導、化学反応の場としての利用など広範囲にわたる応用が期待されるが、PCP はナノ細孔の配列の規則性が極めて高い点、配位結合の柔らかさや有機分子が持つ自由度により骨格構造の柔軟性が高い点などの優れた特徴から、ゼオライトや活性炭などの従来の多孔性材料とは一線を画する材料である。1990 年頃にゲスト分子を脱着した状態でも骨格・細孔構造が維持される物質が合成されるようになって以来、PCP の研究は非常に盛んになった。特に骨格構造の合理的な設計・合成が可能であるという特徴から化学分野の研究者たちが多数の新規 PCP を合成し、現在に至るまでに膨大な数の論文が出ている。しかし、そのうち精密結晶構造解析の論文は多くはない。

研究代表者らのグループは世界に先駆けて、放射光粉末回折法と MEM (マキシマム・エントロピー法) という精密電子密度解析法を組み合わせ、PCP のガス吸着構造解析に着手した。そして、2002 年に酸素分子が細孔内で整列構造をとりながら吸着されている様子を世界で初めて明らかにした (引用文献)。この研究を契機に X 線・中性子回折法によるガス吸着構造解析が国内外の研究者により行われるようになった。しかしながら、未だに PCP の論文において精緻な結晶構造に基づいた議論が行われることがスタンダードとはなっていない。それは骨格構造の柔軟性という PCP の最大の特徴ゆえにゲストの吸脱着において単結晶が崩壊してしまうことが多いためである。したがって、X 線・中性子回折実験は粉末法により行う必要があるが、粉末法による構造決定、構造精密化には熟練性を必要とし、未だ誰も簡単に使える方法とはなっていない。

一方、PCP の細孔内の空間を合成や触媒反応の場として利用する研究がある。細孔表面は単なる壁ではなく、骨格構造の構成分子や結合状態によって様々な静電ポテンシャル分布を持つ。そして、細孔表面を構成する原子の精密な位置や結合状態、細孔内の静電ポテンシャルや電場勾配の情報は、ゲスト分子が細孔表面のどのような位置に吸着し、どのように細孔表面と相互作用するかを考える上で大変重要である。

例えば、我々が行った水素吸着した PCP の結晶構造解析の結果からは、Cu 原子とそれに配位したカルボキシル基の酸素との間の電場勾配が水素に対して親和性を持つことが推察され、効率的な水素吸着物質の設計指針を提案した (引用文献)。

また、我々は Hoffmann 型 PCP $\text{Fe}(\text{pz})[\text{Pd}(\text{CN})_4]$ ($\text{pz}=\text{pyrazine}$) に吸着された水素分子が高い効率で ortho-para 変換を起こすことを実験的に明らかにした。我々は SPring-8 の放射光を用いてこの PCP の粉末回折データの水素吸着その場測定を行い、MEM 電子密度解析により水素吸着サイトを求めた。これらの構造データとラマン散乱のデータを組み合わせることにより、温度降下により水素分子のサイト交換が起こり、同時に ortho-para 変換が起こっていることが明らかになった。細孔内の電場勾配が ortho-para 変換

に寄与していることは理論計算からも提案されており、我々が実験的に求めた細孔内の電場勾配 10^{10}V/m (図 1) は理論計算の値とコンシステントであった (引用文献)。

以上のように、PCP の細孔は単なる細孔ではなく、設計如何により様々な機能を持たせることができる可能性を持っている。そして、我々がこれまで培ってきた高輝度放射光粉末回折法と MEM 電子密度解析法を駆使すれば、十分な精度で静電ポテンシャルや電場勾配を実験的に明らかにすることが可能であり、PCP が持つ機能の機構解明に大きく貢献できると考えられる。

2. 研究の目的

本研究では、SPring-8 の高性能の放射光光源を利用した粉末 X 線回折実験と、未知結晶構造解析まで含めた種々の粉末結晶構造解析により、PCP のガス吸着における吸着分子および骨格構造の原子・分子レベルの構造を明らかにする。さらに、MEM 電子密度解析およびそれに基づいた静電ポテンシャルマッピング法を用いて、電子密度レベルの結晶構造および細孔内の静電ポテンシャル、電場勾配を『実験的に』明らかにする。そして、それらを可視化することにより、ガス分子吸着や触媒反応の活性サイトについて考察し、選択的吸着や触媒反応の機構を解明することを目的とする。

3. 研究の方法

本研究では、特定のガスに対する選択的吸着特性や触媒特性を示す PCP を対象とし、SPring-8

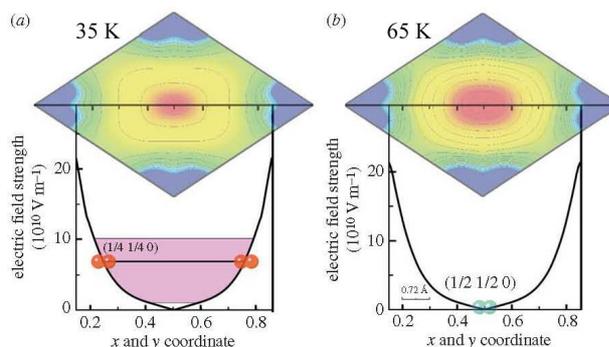


図 1. 水素分子を吸着した $\text{Fe}(\text{pz})[\text{Pd}(\text{CN})_4]$ の細孔内静電ポテンシャルマップと電場勾配 (引用文献)

の高輝度放射光を用いたガス吸着その場測定により、角度分解能が高く、かつ、極めて統計精度が高い粉末 X 線回折データを得る。そして、得られた X 線回折データを用いて、構造決定、構造精密化を行った後、MEM 電子密度解析と静電ポテンシャル解析を行い、PCP の細孔表面の静電ポテンシャルや電場勾配を可視化する。Degas 相とガス吸着相についてそれらを比較し、さらにラマン散乱の測定データも合わせて検討することにより、ガス吸着サイトや触媒活性サイトについて考察し、選択的吸着や触媒機能の機構を解明する。

本研究では、高輝度放射光回折データのガス吸着その場測定と MEM 電子密度 / 静電ポテンシャル解析まで含めた粉末結晶構造解析がポイントとなる。

(1) SPring-8 の高輝度放射光を用いた粉末 X 線回折データの測定

精密な原子位置や電子密度分布を得るためには信頼性の高い X 線回折データを得ることが不可欠である。粉末回折データ測定は SPring-8 BL02B2 の大型デバイセラーカメラを用いて行う。デバイセラー法では 2 次元検出器により全ての回折データが同じ条件で同時に測定されるので、各測定点で長時間の測定をしたのと同様な統計精度が極めて高い粉末 X 線回折データを得ることが可能である。吸着ガスの導入と圧力制御には吸着等温線測定装置をベースとして製作されたガス・蒸気圧力制御システム (GVPC) を用いることにより、低圧でのガス導入と精密制御が可能であり、吸着等温線に対応した条件でのその場測定を行う。試料温度は窒素ガス吹付け低温 / 高温装置およびヘリウムガス吹付け低温装置により 20 ~ 473 K の範囲で制御する。

(2) MEM 電子密度 / 静電ポテンシャル解析まで含めた粉末結晶構造解析

PCP の Degas 状態およびガス吸着状態の結晶構造解析の過程において、構造決定は一つの難関である。ガスの吸脱着により骨格構造があまり変化しない系に対しては、As-synthesized の構造データ (多くの場合、単結晶 X 線構造解析により構造が解ける) を参考に構造モデルを構築することができる。しかし、骨格構造の柔軟性が高い系では、粉末未知結晶構造解析が必要になる。配位結合の柔軟性や有機分子が持つ構造柔軟性に由来する構造の自由度が多い場合は、似たような粉末回折パターンを与える多数の構造パラメータの組の中から真の組を求めることが困難であるためである。近年、このような問題を解決するためにシミュレーテッドアニリング法などの大域的探索法による実空間法が用いられるようになった。

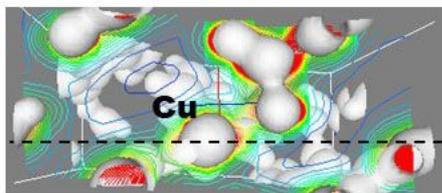
本研究では粉末未知構造解析も含め、PCP の Degas および吸着状態の構造解析を行い、さらに MEM 電子密度解析、静電ポテンシャル解析を行う。静電ポテンシャルの計算では原子核と電子による寄与を考えるが、本研究で用いる手法は、電子による寄与の計算において実験的に求めた MEM 電子密度分布を利用する点に特徴があり、強誘電性 PbTiO_3 の分極に関する研究などで実績がある。具体的な手順としては、吸着相と Degas 相それぞれの MEM 電子密度分布と細孔内静電ポテンシャルを求める。そして、ゲスト - ホスト相互作用について考察し、この PCP が持つ機能を解明する。

4. 研究成果

(1) ピラードレイヤー型 PCP CPL-1 と Cu-CHD の Degas 相の静電ポテンシャル解析

実験的に求めた電子密度から静電ポテンシャル解析を行うにあたり、始めに詳細な電子密度解析が行われている物質について解析を行った。対象は CPL-1 (Coordination Polymer 1 with Pillared-Layer structure, $\text{Cu(II)-2,3-pyrazinedicarboxylate}$ pyrazine) と Cu-CHD ($\text{Cu(II) cyclohexane-dicarboxylate}$) と呼ばれるピラードレイヤー型 PCP であり、細孔の大きさはほぼ同じである。CPL-1 はゲスト分子を取り除いた degas 状態の MEM 電子密度解析まで行われており、静電ポテンシャルが計算できた。しかし、Cu-CHD は degas 状態の回折データの解析を改めて行う必要があった。図 2 に示すように両物質の実験的静電ポテンシャルにおいて、Cu に配位結合した酸素に着目し、細孔表面の静電ポテンシャルの傾きから電場勾配を求めた。Cu 周りの電場勾配は CPL-1 が 8.3×10^{10} V/m, Cu-CHD が 9.2×10^{10} V/m の値を持ち、これら 2 つの PCP ではその値には大きな差がないことが分かった。

CPL-1



Cu-CHD

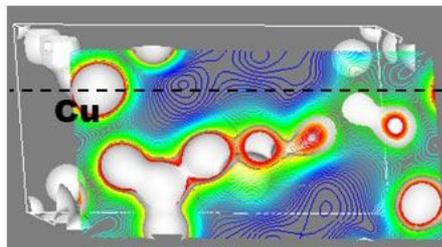


図 2. CPL-1 と Cu-CHD の Cu 原子付近の静電ポテンシャルマップ

(2) 高精度ガス吸着状態の粉末回折その場計測システムの再構築とガス吸着過程の観測

SPring-8 の粉末回折ビームライン BL02B2 では、検出器としてイメージングプレートを用いたデバイセラー回折計と GVPC を用いてガス吸着

その場測定を行ってきた。PCP の構造研究において、ガス吸着状態やガス分子を除いた Degas 状態の静的な状態は上記システムを用いて容易に測定することができるが、研究を進めるにつれてガス吸着過程の構造変化にも大きな興味をもたれるようになってきた。そのような状況でタイミング良く、BL02B2 に 6 連装の一次元半導体検出器 MYTHEN と自動試料交換ロボットが導入された。MYTHEN を用いることにより最大 17fps の読取速度かつシングルショットで 2° が 40° までの領域を計測することが可能となった。そして、この検出器と同期・連動したりモートガス圧力・溶媒ハンドリングシステムおよびガス試料セルの開発を行うことにより、PCP のガス吸着過程観測の道が拓けた（雑誌論文）。試料部のガス圧力は、0.1-130 kPa まで制御可能であり、10-5 Pa 程度の真空排気も可能である。本装置と回折計/検出器を 50 ~ 100 ms 程度の速度で同期させるソフトウェアを独自で開発し、これらの装置と PCP を用いてガス吸着過程における時間分解粉末 X 線回折測定を行った。測定では試料を真空脱離した後、ガス圧力を 10 kPa 程度まで連続的に変えながら、数千点の粉末回折データを収集した。各回折データの測定時間は 0.5 秒であり、 O_2 、 CH_4 、 CO_2 、Ar などのガス種さらに、圧力制御速度を変化させた様々な条件で測定を行った。測定の結果、ガス吸着に伴う脱離 吸着構造への結晶構造の変化が明瞭に観測されただけでなく、図 3 に示すように同じ PCP に対しても吸着ガス分子の種類によって構造変化の様子が異なることも分かった。さらに、これまで静的な測定だけでは観測困難であったガス吸着前の微小な格子定数の変化や新たな相の出現を観測することができた。

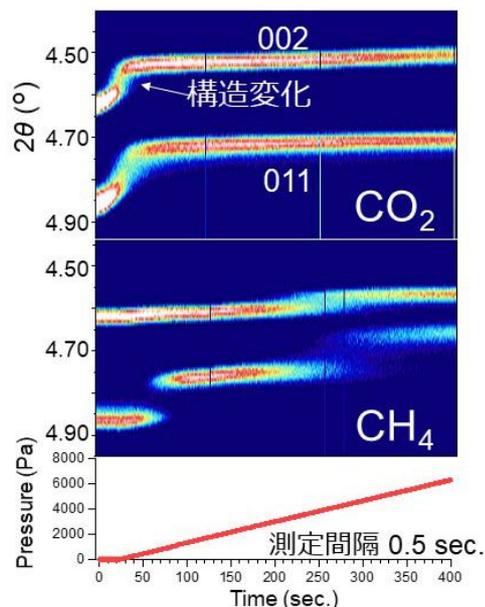


図 3. ガス吸着に伴う時間分解粉末回折パターン

(3) Interdigitate 型 PCP の Degas 相の静電ポテンシャル解析

Interdigitate 型構造を持つ PCP にはガス導入圧力がある閾値を超えた時に急激な吸着量の増加を示すゲートオープン型の吸着挙動を示すものがあるが、その機構は明らかにされていない。配位子にピペリジン分子とニトロ基の付いたイソフタル酸分子を持つ PCP に対して、放射光粉末回折データのガス吸着その場測定を行い、Degas 状態および CO_2 、 O_2 吸着状態の結晶構造解析を行った。特に Degas 相については図 4 に示すように、静電ポテンシャルが低い配位子分子ニトロ基部分と、静電ポテンシャルが高いピペリジン分子の中央付近が近接していることが分かった。このことから、Degas 相の安定化には配位子分子同士の π 電子相互作用に加えて、ニトロ基とピペリジン分子との間の静電的相互作用が効いている可能性が示唆された。このことは吸着圧力の閾値と関係していると考えられる。ここまで PCP の選択的ガス吸着の機構解明までは至っていないが、修飾分子が異なる同型の PCP についても同様に静電ポテンシャル解析を行えば、ゲスト - ホスト相互作用の違いとガス吸着特性との関係を明らかにすることができると思われる。

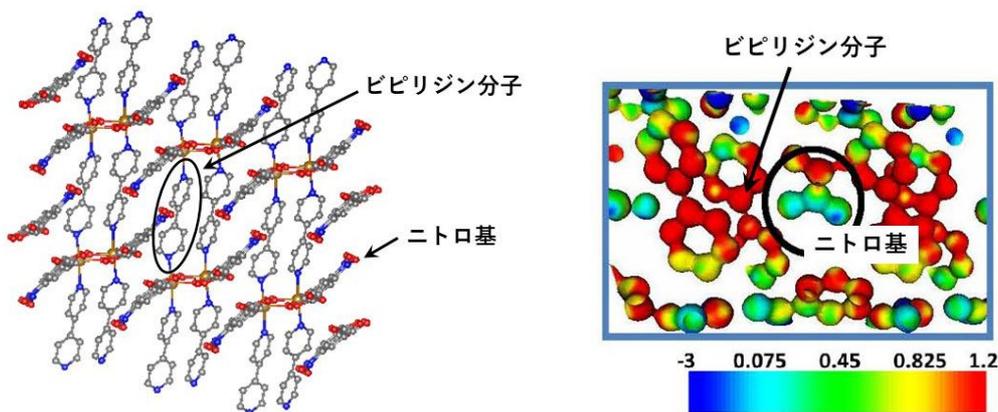


図 4. Interdigitate 型 PCP の結晶構造モデル（左）と静電ポテンシャル（右）

(4) Hoffmann 型 PCP の O_2 吸着構造と静電ポテンシャル解析

Hoffmann 型 PCP の $M(pz)[Pd(CN)_4]$ 、 $M(pz)[Pt(CN)_4]$ ($M=Fe, Co, Ni$, $pz=pyrazine$) は正方晶の比較的シンプルな細孔形状をもち、かつ Pt や Pd が細孔表面にむき出しになっている構造で

あるので、吸着ガス分子との強い相互作用が期待される。そして、骨格構造の金属の違いにより、酸素吸着挙動に違いがあることもわかりつつある。したがって、細孔表面の電子状態を知ることが大変重要であり、本課題の静電ポテンシャル解析に格好の PCP 試料と考えられる。Co の化合物では、測定した回折データから Degas 過程（加熱・真空引き）において試料が分解した可能性があり、より良質な試料の合成とともに Degas の条件を検討しながら再度測定する必要があった。酸素と窒素の飽和吸着状態の粉末回折データを測定し、結晶構造解析を行った。吸着ガス分子は同数であると考えられるが、予備的な解析結果において分子配列は異なっていた。静電ポテンシャルも含めて、吸着挙動の違いの要因をつきとめるべく現在解析を進めている。

< 引用文献 >

"Formation of a One-Dimensional Array of Oxygen in a Microporous Metal-Organic Solid", R. Kitaura, S. Kitagawa, Y. Kubota, T. Kobayashi, K. Kindo, Y. Mita, A. Matsuo, M. Kobayashi, H. Chang, T. Ozawa, M. Suzuki, M. Sakata, M. Takata, *Science* **298**, 2002, 2358-2361

"Direct Observation of Hydrogen Molecules Adsorbed onto a Microporous Coordination Polymer", Y. Kubota, M. Takata, R. Matsuda, R. Kitaura, S. Kitagawa, K. Kato, M. Sakata, T. C. Kobayashi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **44**, 2005, 920-923

"Coordination nano-space as stage of hydrogen ortho-para conversion", T. Kosone, A. Hori, E. Nishibori, Y. Kubota, A. Mishima, M. Ohba, H. Tanaka, K. Kato, J. Kim, J. A. Real, S. Kitagawa, *R. Soc. Open Sci.* **2**, 2015, 150006-150013

5 . 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 1 件)

"High-throughput powder diffraction measurement system consisting of multiple MYTHEN detectors at beamline BL02B2 of SPring-8", Shogo Kawaguchi, Michitaka Takemoto, Keiichi Osaka, Eiji Nishibori, Chikako Moriyoshi, Yoshiki Kubota, Yoshihiro Kuroiwa, Kunihisa Sugimoto, *Review of Scientific Instruments*, **88**, 2017, 085111(9 pages) 査読有
DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/1.4999454>

[学会発表] (計 5 件)

"Crystal structure analysis of Fe-based porous coordination polymer [Fe(5-NO₂-ip)(bpy)] having gate-opening-type gas adsorption property", Daiki Sasanouchi, Hiroki Ishibashi, Shogo Kawaguchi, Yoshiki Kubota, The 12th NanoSquare Workshop, 2018, Osaka Prefecture University

"ガス圧力制御下での時間解放射光粉末回折システムの開発", 河口彰吾、杉本邦久、竹本道教、久保田佳基、日本結晶学会平成 29 年度年会、2017 年、JMS アステールプラザ、広島市

"Time-resolved Powder Diffraction System with Gas Control at BL02B2/SPring-8", Shogo Kawaguchi, Kunihisa Sugimoto, Michitaka Takemoto, Yoshiki Kubota, XXIV Congress of the International Union of Crystallography, 2017, Hyderabad International Convention Centre, Hyderabad, India

"In situ powder diffraction measurement of gas adsorption for porous coordination polymers in SPring-8", Yoshiki Kubota, Workshop on Advanced Structural Study, 2016, University of Tsukuba (招待講演)

"放射光粉末結晶構造解析法を用いた多孔性配位高分子のガス吸着現象の構造科学的解明", 久保田佳基、日本結晶学会平成 28 年度年会 (招待講演)、2016 年、茨城県立県民文化センター

6 . 研究組織

(2) 研究協力者

研究協力者氏名：松田 亮太郎

ローマ字氏名：Matsuda Ryotaro