

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年5月15日現在

機関番号：24403

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2009～2011

課題番号：21510107

研究課題名（和文） 構造柔軟性を持つ多孔性金属錯体の粉末法による結晶構造解析

研究課題名（英文） Structure analysis of porous coordination polymers with flexible framework by X-ray powder diffraction.

研究代表者

久保田 佳基 (KUBOTA YOSHIKI)

大阪府立大学・理学系研究科・准教授

研究者番号：50254371

研究成果の概要（和文）：

本研究では、構造柔軟性を持つ多孔性金属錯体がガス分子を認識し、その骨格構造を変形させながら吸着する様子を放射光粉末回折法により調べた。ある多孔性金属錯体は、CO₂吸着量が増えるにつれて、細孔の形が菱形から正方形へと変化することが分かった。また、それに同調して細孔内のレポーター分子もその立体構造を変化させることにより強い青色発光を示すためCO₂センサーとなることが分かった。

研究成果の概要（英文）：

This study revealed the structural change in the gas adsorption process of porous coordination polymers (PCP) with flexible framework by the synchrotron powder diffraction method. It was found that a certain PCP with reporter molecules in the nanopore transformed its framework from lozenge shape to square shape with increasing the amount of adsorbate CO₂. The structure of reporter molecule in the nanopore also deformed in sync with it emitting a blue light. As a result this material was found to play role as a CO₂ sensor.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	1,200,000	360,000	1,560,000
2010年度	1,200,000	360,000	1,560,000
2011年度	1,200,000	360,000	1,560,000
年度			
年度			
総計	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：ナノ・マイクロ科学、ナノ構造科学

キーワード：ナノ材料、多孔性材料、ガス吸着、放射光粉末回折、精密電子密度解析

1. 研究開始当初の背景

多孔性金属錯体（PCP：porous coordination polymer）は、金属イオンと有機配位子の配位結合により構成される骨格構造を持ち、極めて均一なナノスケールの細孔構造を持つ結晶物質である。この物質群の研究は1990年代にゲスト分子を取り除いて

も安定な骨格構造が保持される物質が合成されるようになって以来、爆発的に増加している。この物質は、規則性の高い細孔構造、構造の柔軟性、高い構造設計性など、従来の多孔性材料にはない優れた特徴を持つ新規機能性材料として注目されている。この物質はガス分子と同程度の大きさの細孔を持ち、

大変優れたガス吸着能を示すので、水素を始めとするガスの貯蔵材料としての研究が主流であったが、上記の特徴に着目して、ゲスト分子の分離・精製、細孔へのゲスト分子吸着により実現される分子クラスター形成やその特異な物性、細孔内での分子配向を制御した高分子の合成など多彩な応用研究が展開されている。

このような研究においては、ナノ空間を有する骨格構造を明らかにすることはもちろん、ナノ空間に取り込まれたゲスト分子の位置や、ゲスト・ホストの相互作用の理解が不可欠である。これまで、我々のグループでは、SPring-8 の放射光を用いた粉末回折データをマキシマム・エントロピー法 (MEM) という電子密度イメージング法により解析し、PCP に吸着したガス分子の直接観測を進めてきた。そして、2002 年に酸素分子がナノ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。精密電子密度解析や磁化率、ラマン散乱測定から、吸着ガス分子とナノ細孔との相互作用に関する知見も得ることができ、この材料の吸着機構の理解が進んだ。この論文発表を契機に、回折法によるガス吸着構造研究の報告が世界的にも増えてきた。

これまでの研究の中で、骨格構造の柔軟性がこの物質を特徴付けるキーであることがわかってきた。すなわち、配位結合と有機分子自身が持つ自由度に由来する柔軟性により、骨格が吸着ガス分子に応じて変形する。最近我々はアセチレン吸着過程に見られる中間相の構造解析に成功し、ガス分子を効率的に取り込むように骨格構造が変形していることが示唆された。この例に見られるような大きな骨格構造の変化を伴う吸着は多数知られている。PCP の研究は近年、世界的に非常に活発に展開されており、報告論文の数は急激に増えている。しかしながらそれらのほとんどは、単結晶構造解析に基づくものであり、上記のような構造変化の大きな物質は、ゲスト吸脱着に伴い単結晶が壊れることも多く、原子レベルの構造解析まで行われているものは少ない。ましてや、電子密度レベルでの構造解析まで行っているグループは、世界に先駆けてガス吸着構造解析に着手した我々のグループ以外にはほとんどない。一方、粉末法では単結晶崩壊のような問題は解決されるが、有機分子を構成要素とする多孔性物質は散乱能が小さく、また、構造変化の大きな物質の構造解析は大変難しい。

2. 研究の目的

本研究では、SPring-8 の高輝度放射光粉末回折法と MEM/Rietveld 法を始めとする構造解析法を駆使して、柔軟な、特に大きな骨格構造の変化を伴う PCP のガス吸着状態におけ

る結合形態までも含めた精密な構造情報を得る方法を確立するとともに、この物質群の吸着機構を解明することを目的とした。

3. 研究の方法

本研究では、多孔性金属錯体へのガス吸着量を制御しながら放射光回折データその場測定を行った。得られた回折データは、MEM/Rietveld 法を始めとする解析法により解析し、原子レベルおよび電子密度レベルの結晶構造解析を行った。そして、得られた電子密度分布からナノ細孔とガス分子との相互作用について考察し、ガス吸着機構の解明、新規多孔性物質の設計指針を得ることを目指した。

多孔性金属錯体試料は、京都大学工学研究科北川進グループより提供いただいた。測定する試料については X 線回折実験に先立ち、予め吸着等温線の測定を行い、飽和吸着量、吸着温度と圧力のおおその情報を抑えた。このデータから吸着全体のプロファイル、特に、多段階吸着の様子や中間状態の相安定性などを推測した。

放射光粉末回折実験は、大型放射光施設 SPring-8 (高輝度光科学研究センター) のビームライン BL02B2 常設の大型デバイセラーカメラを用いて行った。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写真法を用いた。この方法では、全ての回折データが同じ条件で同時に測定されるので、統計精度が非常に高い回折データを得ることが可能である。また、単結晶法の場合のように試料を回転させる必要がないので、試料周りにアタッチメントを配置するなどその場測定には大変有利である。ガス吸着には我々のグループで独自に開発したガス・蒸気導入システムを用いた。粉末試料を充填したキャピラリーを専用試料ホルダーに取り付け、ステンレスチューブを通してガスを導入した。試料温度は窒素ガス吹き付け低温装置またはヘリウムガス吹き付け低温装置により制御した。そして、ガス吸着量を制御しながら吸着等温線に対応する各吸着状態での粉末回折データの測定を行った。

得られた粉末回折データは MEM/Rietveld 法により解析した。まず、初期構造モデルとして吸着ガス分子の情報を入れない空の骨格構造モデルによりリートベルト解析し、MEM により電子密度をイメージングする。構造モデルにはガス分子は仮定していないが、回折データ自身には吸着ガス分子の情報も含まれているので、得られた電子密度分布にはガス分子の像がイメージングされる。この情報を用いてガス分子を含めた構造モデルを構築、修正しながらリートベルト解析を行う。構造変化の大きな多孔性骨格構造の解析においては、初期構造モデルの構築がキーと

なる。単結晶構造解析により、類似の物質の結晶構造が得られている場合、その骨格構造を初期構造モデルとして用いることができるが、その構造を持ってしても初期構造として適切ではない場合もある。これらの物質は、骨格構造を構成する要素が金属イオンや有機配位子であるのでそれらを rigid な構造として扱うことが可能であり、パラメータの数を減らすことができる。本研究では粉末結晶の未知構造解析に用いられる実空間法のひとつであるシミュレーテッド・アニーリング法を用いた。

4. 研究成果

$[M(ip)(bpy)]_n$ ($M = Zn, Mn, Ni, ip = isophthalic\ acid, bpy = 4,4'$ -bipyridine) をはじめとするいくつかの Interdigitated 型 PCP の apohost 状態の結晶構造解析を行った。高分解能粉末回折データの測定から Rietveld 解析に至るまでの一連の粉末未知構造解析の方法とツールが整備された。Rietveld 解析のための初期構造モデルはシミュレーテッド・アニーリング法により得た。ガス分子吸着状態の未知構造解析は決定しなければならないパラメータが多くなるため非常に難しく、今後、より効率的な構造モデル探索法の開発が必要と考えられる。また、ある種の Pillared-layer 型 PCP の一次元細孔においては、吸着ガス分子の整列の周期が、ホスト骨格構造の周期とは異なる、いわゆる非整合な整列構造をとることもわかった。これを契機に、本研究の当初の目的とは別に、非整合構造を持つカルコゲナイド化合物やスピネル硫化物についての構造研究が進展した。

また、 CO_2 を検知し、その吸着量を知ることが可能な PCP が合成された。PCP $[Zn_2(terephthalate)_2(triethylenediamine)]_n$ の柔軟性ナノ細孔に、その構造変化を認識することができる“レポーター分子 (ジスチルベンゼン: DSB)”を導入した複合体が合成された。放射光粉末回折実験の結果、PCP-DSB 複合体が CO_2 を吸着する過程において、吸着量が増えるにつれて、細孔の形が菱形から正方形へと変化していくことが分かった。また、DSB の立体構造が PCP の構造変化と同調して“ひねり状”から“平面状”へと変化し、強い青色発光を示すようになることが分かった (図 1)。すなわち、 CO_2 の吸着によって DSB のひねり度合いが変化することで、 CO_2 に対して明確に応答する蛍光センサーになることが分かった。また、 CO_2 と物理的性質が似ているアセチレンでは DSB のひねり度合い・発光の違いが生じ、この二つのガスを厳密に識別することが可能になった。これは PCP 骨格の柔軟性を活かした研究成果であり、このような選択的吸着特性を利用したガスの分離や

精製に関する研究は今後益々発展していくと予想される。吸着分子の精密な整列構造、電子密度レベルでの構造解析は依然として容易ではなく、本課題の中で未解決の問題も多いが、その重要性はこれまで以上に増していると考えられる。今後、更なる研鑽を積んで、これら精密結晶構造解析の立場から PCP のガス吸着機構解明に貢献し、より優れた機能をもつ新規 PCP の設計・合成にフィードバックできるよう努めたい。

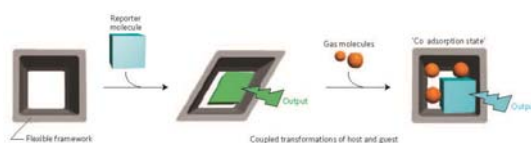


図 1. $[Zn_2(terephthalate)_2(triethylenediamine)]_n$ -DSB 複合体が CO_2 を検知し、骨格およびレポーター分子の構造を変化させながら発光の様子を示したイメージ図 (ref. 論文①)

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 10 件)

- ① Gas detection by structural variations of fluorescent guest molecules in a flexible porous coordination polymer., Nobuhiro Yanai, Koji Kitayama, Yuh Hijikata, Hiroshi Sato, Ryotaro Matsuda, Yoshiki Kubota, Masaki Takata, Motohiro Mizuno, Takashi Uemura, Susumu Kitagawa, *Nature Mater.* **10**, 787-793, (2011), 査読有
- ② Crystallization of the chalcogenide compound Sb_8Te_3 ., Kouichi Kifune, Tomoko Fujita, Yoshiki Kubota, Noboru Yamada, Toshiyuki Matsunaga, *Acta Cryst. B* **67**, 381-385, (2011), 査読有
- ③ Control of Interpenetration for Tuning Structural Flexibility Impacts on Sorption Properties., Sareeya Bureekaew, Hiroshi Sato, Ryotaro Matsuda, Yoshiki Kubota, Raita Hirose, Jungeun Kim, Kenichi Kato, Masaki Takata, Susumu Kitagawa, *Angew. Chem. Int. Ed.* **49**, 7660-7664, (2010), 査読有
- ④ Structural investigation of $GeSb_6Te_{10}$ and $GeBi_6Te_{10}$ intermetallic compounds in the chalcogenide homologous series., Toshiyuki Matsunaga, Rie Kojima, Noboru Yamada, Tomoko Fujita, Kouichi Kifune, Yoshiki Kubota, Masaki Takata, *Acta Cryst. B* **66**, 407-411, (2010), 査読有
- ⑤ Temperature responsive channel uniformity impacts on highly guest-selective adsorption in a porous

- coordination polymer., Ryotaro Matsuda, Takashi Tsujino, Hiroshi Sato, Yoshiki Kubota, Kunimitsu Morishige, Masaki Takata, Susumu Kitagawa, *Chem. Sci.* **1**, 315-321, (2010), 査読有
- ⑥ Selective sorption of oxygen and nitric oxide by an electron-donating flexible porous coordination polymer., Satoru Shimomura, Masakazu Higuchi, Ryotaro Matsuda, Ko Yoneda, Yuh Hijikata, Yoshiki Kubota, Yoshimi Mita, Jungeun Kim, Masaki Takata, Susumu Kitagawa, *Nature Chem.* **2**, 633-637, (2010), 査読有
- ⑦ Solid Solutions of Soft Porous Coordination Polymers: Fine-Tuning of Gas Adsorption Properties., Tomohiro Fukushima, Satoshi Horike, Yasutaka Inubushi, Keiji Nakagawa, Yoshiki Kubota, Masaki Takata, Susumu Kitagawa, *Angew. Chem. Int. Ed.* **49**, 4820-4824, (2010), 査読有
- ⑧ Systematic Construction of Porous Coordination Pillared-Layer Structures and Their Sorption Properties., Hirotohi Sakamoto, Ryo Kitaura, Ryotaro Matsuda, Susumu Kitagawa, Yoshiki Kubota, Masaki Takata, *Chem. Lett.* **39**, 218-219, (2010), 査読有
- ⑨ Incommensurate guest adsorption in bellows-shaped one-dimensional channels of porous coordination polymers., Ryotaro Matsuda, Ryo Kitaura, Yoshiki Kubota, Tatsuo C. Kobayashi, Masaki Takata, Susumu Kitagawa, *Microporous and Mesoporous Materials* **129**, 296-303, (2010), 査読有
- ⑩ Porous Coordination Polymer with Pyridinium Cationic Surface, $[Zn_2(tpa)_2(cpb)]_n$., Masakazu Higuchi, Daisuke Tanaka, Satoshi Horike, Hirotohi Sakamoto, Kohei Nakamura, Yohei Takashima, Yuh Hijikata, Nobuhiro Yanai, Jungeun Kim, Kenichi Kato, Yoshiki Kubota, Masaki Takata, Susumu Kitagawa, *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 10336-10337, (2009), 査読有
- [学会発表] (計 14 件)
- ① Ab-initio structure determination of $[Cu(dhbc)_2(dpa)]_n$ as high CO_2 adsorption materials., Yohei Sato, Yoshiki Kubota, Yasutaka Inubushi, Masaki Takata, The 11th Tamura Memorial Symposium, December 3, 2011, Osaka Prefecture University (Sakai)
- ② 非整合な電荷密度波を示す CuV_2S_4 の結晶構造解析., 河口彰吾, 久保田佳基, 石橋広記, 日本結晶学会, 2011年11月24日, 北海道大学(札幌市)
- ③ Structural Analysis of Spinel Compound CuV_2S_4 with Incommensurate Charge-Density Wave., Shogo Kawaguchi, Yoshiki Kubota, Naruki Tsuji, Jungeun Kim, Kenichi Kato, Masaki Takata, Hiroki Ishibashi, International Conference on Strongly Correlated Electron Systems, August 31, 2011, University of Cambridge (Cambridge, UK)
- ④ Molecular arrangement and magnetic properties of O_2 in the nanoporous materials., Yoshiki Kubota, Akihiro Hori, Tatsuo C. Kobayashi, Ryotaro Matsuda, Kouichi Kindo, Kenichi Kato, Masaki Takata, Susumu Kitagawa, XXII Congress of the International Union of Crystallography, August 27-28, 2011, Palacio Municipal de Congresos (Madrid, Spain)
- ⑤ Incommensurate structure analyses of Bi-Te and Sb-Te binary system., Kazuyuki Shakudo, Kouichi Kifune, Yoshiki Kubota, Toshiyuki Matsunaga, Noboru Yamada, Masaki Takata, XXII Congress of the International Union of Crystallography, August 27-28, 2011, Palacio Municipal de Congresos (Madrid, Spain)
- ⑥ 酸素分子が吸着したゼオライトの構造相転移., 鰐川泰, 久保田佳基, 堀彰宏, 桑名加菜子, 小林達生, 白曼雅子, 仲井和之, 金廷恩, 加藤健一, 高田昌樹, 松田亮太郎, 北川進, 日本放射光学会, 2011年1月10日, つくば国際会議場(つくば市)
- ⑦ 吸着酸素分子の磁性が誘起するゼオライトの構造相転移., 久保田佳基, 鰐川泰, 堀彰宏, 桑名加菜子, 小林達生, 白曼雅子, 仲井和之, 金廷恩, 加藤健一, 高田昌樹, 松田亮太郎, 北川進, 日本結晶学会, 2010年12月3日, 大阪大学(吹田市)
- ⑧ MFI ゼオライトに吸着した酸素分子の配列構造., 鰐川泰, 久保田佳基, 堀彰宏, 桑名加菜子, 小林達生, 白曼雅子, 仲井和之, 金廷恩, 加藤健一, 高田昌樹, 松田亮太郎, 北川進, 日本物理学会, 2010年9月26日, 大阪府立大学(堺市)
- ⑨ 多孔性配位高分子 Cu-CHD に吸着した O_2 の磁性と構造の相関., 堀彰宏, 小林達生, 久保田佳基, 松尾晶, 金道浩一, 金廷恩, 加藤健一, 高田昌樹, 坂本裕俊, 松田亮太郎, 北川進, 日本物理学会, 2010年3月22日, 岡山大学(岡山市)
- ⑩ MFI ゼオライトに吸着した酸素分子の配

列構造., 鰐川泰, 久保田佳基, 堀彰宏, 桑名加菜子, 小林達生, 白曼雅子, 仲井和之, 金廷恩, 加藤健一, 高田昌樹, 松田亮太郎, 北川進, 日本物理学会, 2010年3月22日, 岡山大学(岡山市)

- ⑪ 多孔性金属錯体 CuBDT の O_2 ガス吸着構造., 鰐川泰, 久保田佳基, 堀彰宏, 小林達生, 高田昌樹, 北川進, 日本放射光学会, 2010年1月8日, イーグレ姫路(姫路市)
- ⑫ 多孔性金属錯体 CID-4 に吸着した酸素分子の整列構造., 宮村真理子, 久保田佳基, 堀彰宏, 小林達生, 高田昌樹, 田中大輔, 北川進, 日本放射光学会, 2010年1月8日, イーグレ姫路(姫路市)
- ⑬ 多孔性金属錯体のナノ細孔に吸着した酸素分子の整列構造と磁性., 久保田佳基, 日本結晶学会, 2009年12月6日, 関西学院大学西宮上ヶ原キャンパス(西宮市)
- ⑭ 多孔性金属錯体 Cd(bpndc) (bpy) に吸着した酸素分子の整列構造と磁性 II., 宮村真理子, 南方千晴, 鰐川泰, 久保田佳基, 堀彰宏, 戸田洋平, 鈴木雄太, 小林達生, 松尾晶, 金道浩一, 高田昌樹, 田中大輔, 北川進, 日本物理学会, 2009年9月27日, 熊本大学黒髪キャンパス(熊本市)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

久保田 佳基 (KUBOTA YOSHIKI)

大阪府立大学・理学系研究科・准教授

研究者番号: 50254371