

マイクロ流路を用いた金属有機構造体(MOF)合成における
結晶成長機構の解明
Elucidation of Crystal Growth Mechanism of Metal Organic Frameworks
(MOFs) in Microflow Reactor

田中 陽子^a, 高谷 光^b, 本間 徹生^c, 吉川 浩史^a, 梅澤 成之^d, 田中 大輔^a
Yoko Tanaka^a, Hikaru Takaya^b, Tetsuo Honma^c, Hirohumi Yoshikawa^a, Shigeyuki Umezawa^d,
Daisuke Tanaka^a

^a関西学院大学, ^b京都大学, ^c高輝度光科学研究センター, ^d星和電機株式会社
^aKwansei Gakuin University, ^bKyoto University, ^cJASRI, ^dSeiwa Electric MFG. C., LTD.

MOFの結晶生成過程を反応中の配位構造の変化からXAFS測定を用いて解明することを目的とした。マイクロフローリアクターを用いたMOF合成における銅イオンの配位構造の変化を追跡することを目的とした。In situ 測定の結果、反応中溶液のXANESスペクトルと銅とピラジンジカルボン酸(pzdc)を混合した溶液のXANESスペクトルと類似していた。このことから銅イオンは反応中に銅にpzdcが配位した構造を経て最終的にCPL-2の配位構造になることが示唆された。

キーワード: Metal-Organic Frameworks (MOFs)、結晶生成過程、マイクロフローリアクター、XANES

背景と研究目的:

有機分子と金属イオンの自己組織化によってフレームワーク中にナノ空間を形成する金属有機構造体(MOF)は、革新的な多孔性材料として激しい開発競争が行われている物質群である[1,2]。既に、化学的に安定かつ大量製造可能なMOFが報告されており、ゼオライトや活性炭に代わる、高機能な分離、貯蔵、触媒材料として工業的な応用が広く検討されている。一方で、実用化に際して重要となる粒子サイズの制御やコアシェル構造作製といった、よりマクロな領域での構造のコントロールに関しては現在様々な手法が模索されているが、MOFの結晶成長機構が複雑であるため、試行錯誤による非効率な条件検討が必要である[3]。特に、MOFの粒子サイズ制御では、最終生成物の熱力学的な安定性だけではなく、核生成過程に対応する反応初期の非平衡過程を精密に制御しないと、単一のマクロ構造を選択的に得ることは困難である。ここで言う非平衡過程とは、試薬の混ざり方の不均一性や、短寿命な反応中間種の生成に代表される、「ゆらぎ」に対応するものである。我々はこれまでに、結晶成長の過程を様々な手法で制御して、MOFの粒子サイズ制御に関する先駆的な研究を行ってきた。

本研究提案では、マイクロ流路チップを用いることで、混合過程を一定の散逸構造として再現性良く作り出していく。これにより、従来の手法では再現性の高い評価が困難であった反応初期の非平衡状態を、フローセルを用いた溶液XAFS測定によりその場観察することで、MOF骨格形成のメカニズムを明らかにする。

実験:

試料:

- ・CPL-2(青色粉末、 $\{[Cu_2(pzdc)_2(bpy)]4H_2O\}$)、過塩素酸銅6水和物水溶液とピラジンジカルボン酸ナトリウム塩、4,4'-ビピリジン水を水-メタノール混合溶媒に溶かした溶液(配位子溶液)を混合することで、すぐに得られる。数ナノメートルオーダーの均一な細孔を持つ多孔性金属錯体)
- ・過塩素酸銅6水和物水溶液($Cu(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$)を蒸留水に溶かした溶液)
- ・過塩素酸銅6水和物水溶液と配位子溶液をマイクロフローリアクターで混合した直後の溶液。ハッチ内でマイクロフローリアクターを用いて混合を行いながら測定を行った。

実験条件

Cu-K edgeにおいてXAFS測定を行った。CPL-2粉末結晶のペレットサンプルと過塩素酸銅6水和物水溶液に対しては透過法で、その他のin situフロー測定は蛍光法で測定を行った。蛍光XAFS

の検出器は 19SSD を使用した。フロー測定ではハッチ外のパソコンを接続し、遠隔操作が可能なポンプ 2 台を用いて、過塩素酸銅 6 水和物水溶液と配位子溶液を↑型のマイクロフロー流路を用いて合成を行えるように装置を設置した。流路から出てきた混合直後の溶液の XANES 測定を行うために、↑型流路(衝突角 270 度)から出てきた溶液がフローセルを通過して、廃液ビーカーに流れるようにチューブでそれぞれの間を接続した(図 1)。

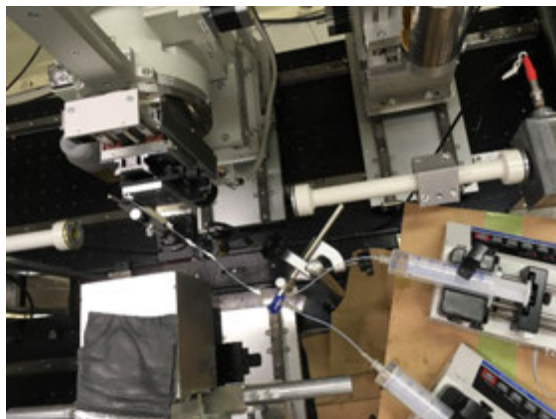


図 1. 測定装置

50 mL のシリンジを使用し、ハッチ外より遠隔操作を行い測定開始とともに、溶液が流れるようにした。50mL を流す時間を 1 loop の測定時間になるように設定し、希薄溶液のため流し終わった後も積算を行うように設定した。測定の条件は以下表 1 に示す。

表 1. フローセルを用いた in situ 測定の条件

Cu(ClO ₄) ₂ · 6H ₂ O 濃度 (Cu(ClO ₄) ₂ · 6H ₂ O: pzdcNa ₂ : bpy = 1:1:0.6)	流速	シリンジ①	シリンジ②
1, 7, 2.0, 2.5 mM	7 mL/min	Cu(ClO ₄) ₂ · 6H ₂ O	Pzdc+bpy
2.0 mM	7 mL/min	Cu(ClO ₄) ₂ · 6H ₂ O	Pzdc
2.0 mM	7 mL/min	Cu(ClO ₄) ₂ · 6H ₂ O	Bpy

結果および考察：

測定した EXAFS スペクトルを図 3 に示す。測定結果より、反応前、反応中、反応後の XANES スペクトルは異なっていた。このことから、反応中間体として反応前後とは異なる配位構造を経て最終的な構造になることが示唆された。さらに、過塩素酸銅 6 水和物水溶液と片方の配位子のみを溶かした溶液を混合した溶液のスペクトルから、反応中の溶液のスペクトルが過塩素酸銅六水和物水溶液のスペクトルと一致することがわかった。このことから、反応中の配位構造は CPL-2 と銅イオンアクア錯体とも異なり、pzdc が配位した構造であることがわかった。

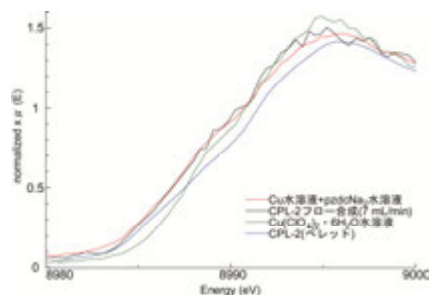


図 2. 各スペクトルの XANES 領域の比較

今後の課題：

今回の測定では希薄濃度の溶液の測定のため、スペクトル中に振動が観測され、測定結果を議

論することが難しかった。振動の原因は、おそらく結晶がフローセル内で析出し溶液の流れをふさいだことによって起こったか、またはディスポーサルシリンジを用いたため溶液を押し流す際の脈動が振動として観測されたと考えられる。そのため、*in situ* 測定を行うにあたって、フローセルの改良とガスタイトシリンジを用いて測定を行う必要がある。

参考文献：

- [1] S. Kitagawa, R. Kitaura, S. Noro, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **43**, 2334-2375, (2004)
- [2] O. M. Yaghi *et al.*, *NATURE*, **423**, 705-714, (2003)
- [3] D. Tanaka *et al.*, *Nature Chem.*, **2**, 410-416. (2010)