

# 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<sup>a</sup>, 高谷 光<sup>b</sup>, 本間 徹生<sup>c</sup>, 吉川 浩史<sup>a</sup>, 梅澤 成之<sup>d</sup>, 田中 大輔<sup>a</sup>  
Yoko Tanaka<sup>a</sup>, Hikaru Takaya<sup>b</sup>, Tetsuo Honma<sup>c</sup>, Hirohumi Yoshikawa<sup>a</sup>, Shigeyuki Umezawa<sup>d</sup>,  
Daisuke Tanaka<sup>a</sup>

<sup>a</sup>関西学院大学, <sup>b</sup>京都大学, <sup>c</sup>JASRI, 星和電機株式会社 <sup>d</sup>  
<sup>a</sup>Kwansei Gakuin University, <sup>b</sup>Kyoto University, <sup>c</sup>JASRI, <sup>d</sup>Seiwa Electric MFG. C., LTD.

マイクロ流路と XAFS 測定を組み合わせた測定手法を用いて、反応中の配位構造の変化から MOF の結晶生成過程を解明することを目指した。本実験により、混合直後の溶液は反応前後とは配位構造が異なる中間体として存在することが示唆された。異なる位置での測定とスペクトルの経時変化を観察した結果から中間体は溶液の混合直後から生成し、6 分程度構造を維持した後、目的の化合物の配位構造に変化することが明らかとなった。

キーワード： Metal-Organic Frameworks (MOFs)、結晶生成過程、マイクロ流路、XANES

## 背景と研究目的：

Metal-organic framework (MOF) は金属イオンと有機架橋配位子の自己組織化によって形成され、結晶内に均一な細孔を有することから、将来的に気体貯蔵や分離などへの応用が期待されている<sup>[1, 2]</sup>。自己組織化のメカニズムを解明することは、新規 MOF の合成や結晶のモルフォロジーの制御に大きく役立つと考えられるが、一種類の金属と一種類の配位子から構成される MOF の自己組織化は様々な測定手法で研究されているのに対し、一種類の金属と複数種の配位子から構成されているマルチコンポーネント MOF は自己組織化の過程が複雑になることが予想され、報告が少ない。そのため、中心金属が銅でカルボン酸配位子とピラジン系配位子を含むピラードレイヤー型 MOF である CPL-2 の結晶生成過程の解明を行ってきた(図 1)<sup>[3]</sup>。流路を合成に用いることで溶液を流す流速を変化させ、混合効率を制御することで、バルク合成ではすぐに結晶が析出する CPL-2 の核生成速度を抑制することに成功している。これを利用し、2016B 期の測定では XAFS 測定によって、核が生成する前の配位構造を決定することを試みた。しかし反応溶液の濃度が希薄であることと核生成速度が速いことから、精度の良いスペクトルを得ることができず、結晶生成過程において銅イオンは中間体として、反応前後とは異なる配位構造をとるといふことしかわからなかった。今回の測定では、同じピラードレイヤー型 MOF でピラー配位子のみが bpy から prz に変わった CPL-1 に対して測定を行った。論文通りの濃度でバルク合成を行うと CPL-1 の方が結晶析出するまでに長時間を必要とするため、積算時間を長くできるものと期待される。本実験では、多成分から構成されるピラードレイヤー型 CPL-1, 2 の結晶生成過程を解明することを目指した。

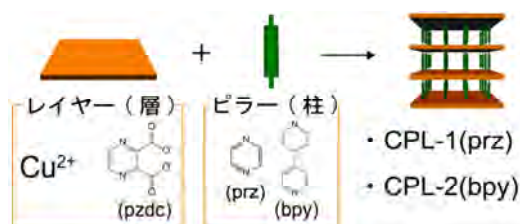


図 1. ピラードレイヤー型 MOF の構造

## 実験：

Cu-K edge において XAFS 測定を行った。測定した試料と測定法、検出法を以下に示す(表 1)。

表 1. 測定サンプル

検出法	測定法	サンプル名	詳細な条件(濃度は銅水溶液の濃度)
透過	ペレット	2 種類の Cu と pzdc 錯体	
蛍光	溶液	Cu(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> 水溶液	25 mM
		Cu 水溶液+pzdc 溶液	2.5 mM
		Cu 水溶液+ピラジン溶液	2.5 mM
		Cu 水溶液+bpy 溶液	2.5 mM
		Cu 水溶液+ピリジン水溶液	10, 20 mM
		Cu・ピリジン水溶液+pzdc 水溶液	20 mM
蛍光	フロー測定	CPL-1	12.5, 25, 50 mM
		CPL-2	2, 2.5 mM

測定法の詳細は以下のとおりである。

### \* 溶液

シリンジを用いて溶液を流路で混合し、フローセル内に流し込み、ループ測定を行った。

### \* フロー測定

反応開始直後の溶液の測定を行うために、マイクロフロー合成と同様の装置をハッチ内に設置し、流路から出てきた溶液がフローセル(図 2 右)を通して、廃液ビーカーに流れるような装置を組んだ(図 2 左)。フローセルを用いた測定はいずれの条件も希薄溶液であったため、蛍光法で測定を行った。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。50 mL を流す時間を 1 loop の測定時間になるように設定し(total time: 240 s)、流し終わった後も積算を行った。

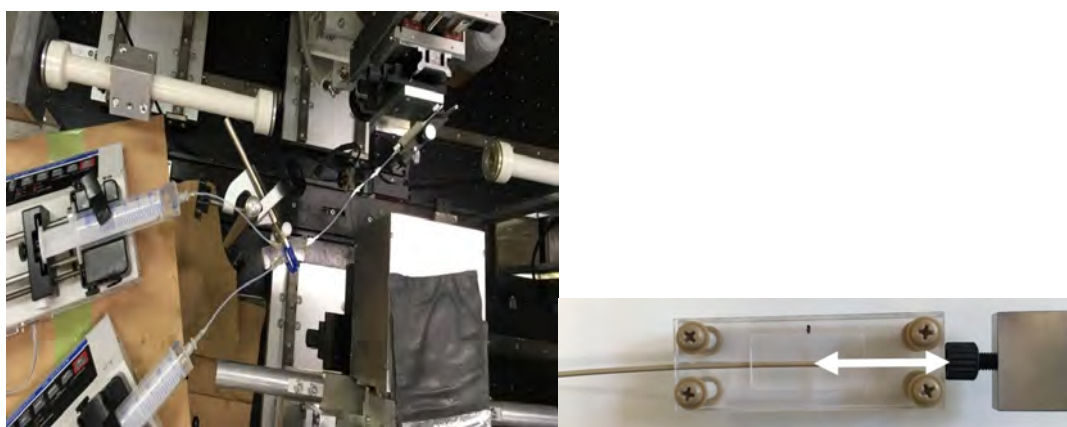


図 2. 左)ハッチ内の測定設備の概略と右)フローセル。白い⇄(15 cm)は流路からセル中心までの長さ

前回の課題を踏まえ、フローセルを改善した。改善点を以下に示す。

・混合された溶液が流れるチューブで直接測定を行う。これは、前回の測定でセルを使用することで、セル内に結晶がたまり、窓に結晶が付着したままだった可能性があることと、セルによって溶液の流れを遮る可能性があり、実際の合成条件から変化する恐れがあったためである。PEEK チューブを使用することで、測定ごとにチューブを取り換えることが容易になり、合成時と同じ条件で混合した溶液を測定することが可能である。チューブをホルダーに固定するためのセルを、アクリルを用いて作製した。

### 結果および考察：

前回の測定から精度を向上させるための工夫を行ったが、今回測定した反応溶液のスペクトルも EXAFS 領域を解析できるほどの精度ではなかったため、XANES 領域で比較を行った。

反応溶液のスペクトルと、反応前(過塩素酸銅水溶液)と反応後(CPL-1 結晶のペレット)のスペクトルを比較したところ、スペクトルが異なっていたため、中間体が存在することが示唆された(図 3 a)。この中間体の変化を追跡するために、セルの位置を移動させ、混合から 0, 1, 2 秒後の溶液を測定した(図 3 b)。その結果、スペクトルはほぼ一致したことから、混合すぐ直後に配位構造が変化し、2 秒後までは維持するということが示唆された。次に、どれだけの時間維持するか考察を行うために、測定位置を固定して、ループ測定を行った(図 3 c)。その結果、スペクトルは 2 回目の測定から徐々に変化して、CPL-1 のスペクトルに近づいて行ったことが確認された。この結果から、中間状態は最長で 6 分しか維持されないことが明らかとなった。この中間体の配位構造を決定するために、数種類の混合溶液を測定した。その結果、XANES 領域で比較を行うと、銅と pzdc を含んだ溶液は中間体のスペクトルと類似していたが完全には一致しておらず、現時点では中間体の配位構造を決定することはできなかった。

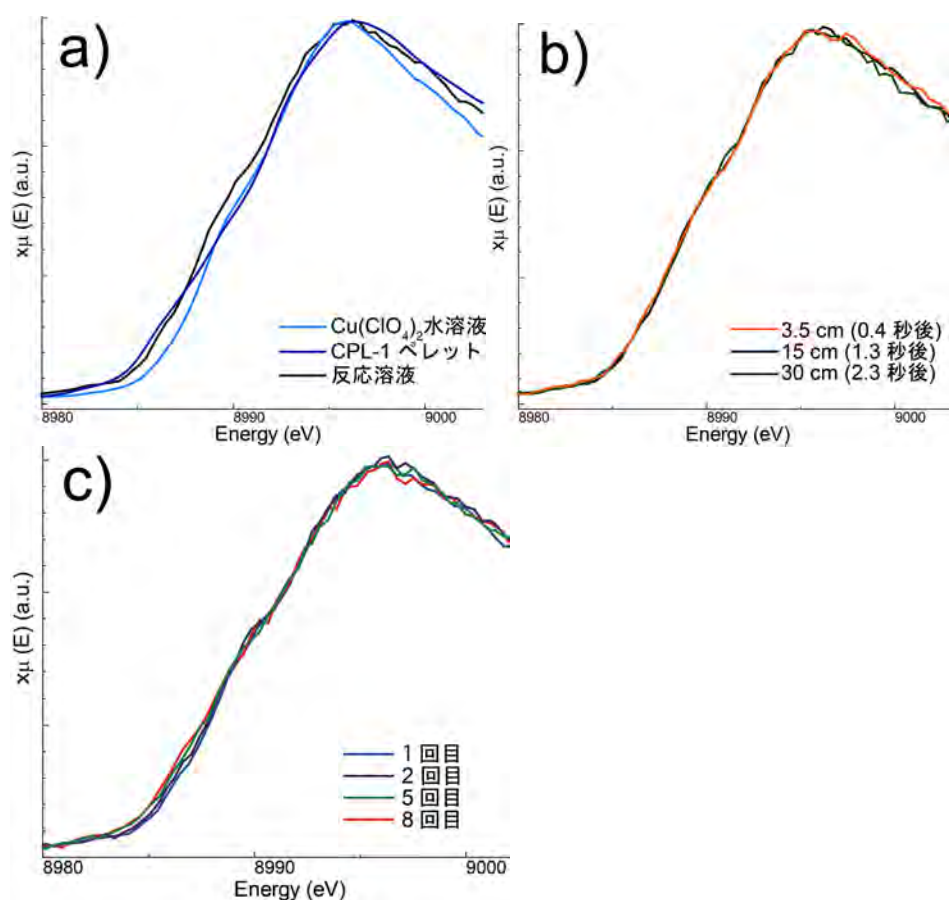


図 3. a) 反応前( $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$  水溶液) 反応中(反応溶液)、反応後(CPL-1 ペレット)それぞれに対応するサンプルのスペクトル、b) 異なる位置での測定と c) ループ測定のスペクトル

### 今後の課題：

濃度や流速、セルの改良など条件検討を行ってきたが、2 回の測定から、中間状態の構造を決定することはできなかった。素早く核が生成する化合物の中間体を観測する方法として、流路と XAFS 測定を組み合わせる測定は、有用であると考えているが、まだ完全な測定法ではないと考えている。高い濃度でも結晶が析出しない化合物を選択する必要がある。

### 参考文献：

- [1] Yaghi, O. M. *et al.*, *Nature*, **423**, 6941, 705-714, (2003).
- [2] Kitagawa, S.; Kitaura, R.; Noro, S., *Angew. Chem. Int. Ed.* **43**, 18, 2334-2375, (2004).
- [3] Kondo, M. *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **38**, 1-2, 140-143, (1999).