配位高分子のダイナミクスの理解と制御による機能創製

Control of Dynamic Motion in Coordination Frameworks for Energy-related Functions

京都大学大学院工学研究科 堀毛 悟史*

Department of Synthetic Chemistry and Biological Chemistry, Graduate School of Engineering, Kyoto University
Satoshi Horike

Received March 11, 2014; E-mail: horike@sbchem.kyoto-u.ac.jp

Crystalline coordination frameworks often have intrinsic molecular dynamics such as rotation, libration in wide temperature range. The cooperative motions in the frameworks are controllable by tuning of structural dimensionality, density, strength of coordination bond, etc. We focus on the motions of local structures in coordination frameworks, and apply them to construct solid state ion conductor and CO₂ separation material. In case of the synthesis of ion conductors, pinning of proton carriers such as imidazole and phosphate in coordination frameworks provides regular alignment for H⁺ hopping and it results high H⁺ conductivity under anhydrous condition. In case of CO₂ separation, the CO₂ molecule-responsive structural rearrangement of coordination framework is feasible by use of the local dynamics of coordination bonds. It enables specific molecular recognition of CO₂ and provides high CO₂ separation property over other gases (CH₄, C₂H₄, C₂H₆) without strong interaction. The gentle and selective capture of CO₂ via structural transformation does not require large energy consumption for CO₂ regeneration. In this review, we discuss the design and utilization of molecular motion in coordination framework solids for the energy-related functions.

■ ■ 1. はじめに

結晶は一般的に原子あるいは分子が密に配置することによって構成され、それら構成素子が自由に動きまわることには難しい。一方で三次元的な構造の秩序をできるだけ保ちながら、内部で原子や分子が動き回る現象は大きな興味をもって昔から研究されてきた。例えば分子が配向や配列を伴いながら局所的に運動する結晶として液晶や柔粘性結晶などが挙げられ^{1,2)}、一部は機能性材料として応用展開されている。固体中における構造の秩序と運動性をどのように両立し、制御するのか、この基礎的課題は分野を問わず様々な合成アプローチがなされており、物理化学的な解析も盛んである^{3,4)}。

我々はこのような結晶中で起こる分子運動の制御を、金属イオンと架橋性配位子から組み上がる配位高分子を軸に検討している。配位高分子は配位結合で連結された(特にここでは結晶性の)フレームワーク構造であり、多孔性、磁性、光物性、伝導性など多様な物性の場とし

て多くの研究がなされている。

これまで無数の配位高分子の結晶構造が報告されているが、ではこれら構造内部の分子運動がどれだけ観察されてきたかという点、ほとんどなされていないのが現状である。よく知られているように配位結合は共有結合やイオン結合と比べ結合エネルギーは小さく、分子性の錯体の多くは配位結合の様式をダイナミックに変えながら機能を発現する。フレームワークである配位高分子においてもその挙動は例外ではなく、金属の配位周りや配位子自体において局所的な回転・振動などの運動は見られ、時には配位結合様式の変化がフレームワーク全体に高い協同性を持って伝播し、全体構造を大きく変える。本研究の目的は、配位高分子の持つ様々な構造特性に由来する分子運動を積極的に設計・合成し、精密に観察することによって新たな機能を引き出すことである。

■ ■ 2. 配位高分子結晶の運動の例

昔から良く知られている配位高分子結晶のダイナミクスの例として、ヘキサシアノ鉄誘導体 KFeCr(CN)₆ のシアノ基のフリップ運動が挙げられる^{5,6)} (Fig. 1)。固体中で金属イオンを架橋する CN 基はその Fe—CN—Cr および Fe—NC—Cr の 2 つの異性体を取ることが IR などの解析から示されている。

連絡先著者名: 堀毛 悟史

連絡先: 615-8510 京都市西京区京都大学桂

京都大学大学院工学研究科

Tel: 075-383-2735 Fax: 075-383-2732

Corresponding Author: Satoshi Horike

Address: Katsura, Nishikyo-ku, Kyoto 615-8510, Japan

Keywords: coordination framework, solid state dynamics, ion conductivity, gas separation, solid state NMR

Fig. 1 Crystal structure of KFeCr(CN)_6 and cyano group linkage isomerism (flipping) in solid state.

このような構造のダイナミクスは多孔性の配位高分子にも多く見られる。MOF-5 という名前で知られた $[\text{Zn}_4\text{O}(\text{bdc})_3]$ ($\text{bdc} = 1,4\text{-benzenedicarboxylate}$) は Zn_4O クラスタ同士をテレフタル酸が架橋した三次元 Cubic 構造である (Fig. 2a)⁷⁾。このテレフタル酸のベンゼン環は 2 サイトフリップの回転運動をとり、その回転周波数は 300 K において約 1 kHz、そしてその運動の活性化エネルギーは 14 kcal mol^{-1} である^{8,9)}。一方同様の三次元構造を持つ $[\text{Zn}_2(\text{ndc})_2(\text{dabco})]$ (Fig. 2b, $\text{ndc} = 1,4\text{-naphthalenedicarboxylate}$, $\text{dabco} = 1,4\text{-diazabicyclo[2.2.2]octane}$) は Zn^{2+} の Paddle-wheel 二核クラスターがナフタレンジカルボン酸によって架橋された三次元構造 (Tetragonal) であるが、このナフタレン環の回転運動は立体的に込み入っているにもかかわらず、223 K の低温で 50 MHz の 4 サイトフリップ運動を示す (活性化エネルギーは MOF-5 とほとんど変わらない)¹⁰⁾。これら運動は固体 NMR、比熱測定、誘電測定などから見積もることができる。両者ともカルボキシレートによる配位結合で連結される三次元の多孔性配位高

Fig. 2 Crystal structures of (a) $[\text{Zn}_4\text{O}(\text{bdc})_3]$ ($\text{bdc} = 1,4\text{-benzenedicarboxylate}$) (MOF-5) and (b) $[\text{Zn}_2(\text{ndc})_2(\text{dabco})]$ and rotational motions of their ligand.

分子であるが、より空隙率が高く回転する部位が小さい MOF-5 のほうがずっと小さな分子回転しか示さない事実は、配位高分子を構成する金属イオンや配位子の電子構造、構造対称性などの様々な要素がその分子運動に複合的に影響することを示している。また幅広い温度で結晶状態のまま、多彩な分子運動を実現するのに適した物質系であることが分かる。これまでの X 線構造解析のみからは定量的に理解されてこなかった配位高分子の分子運動は実は様々な機能に結びつく、その例を以下に紹介したい。

3. 配位高分子結晶の運動を用いたイオン輸送・伝導

固体中におけるイオンの輸送・伝導は、エネルギーデバイスや生体系におけるチャネル機構などに見られ、身の回りの幅広い機能発現の基となる現象である。例えばプロトン (H^+) やリチウムイオン (Li^+) の伝導体は燃料電池や二次電池の電解質としてすでに幅広く用いられており¹¹⁾、さらには多価イオン伝導体、アニオン伝導体などは次世代の電池システムの実現に大きく貢献できるため様々な検討が行われている¹²⁾。さらには一方向にしかイオンを輸送しない構造、外部刺激に応答してイオン伝導がスイッチングする構造などはセンサーやエネルギー輸送、人口イオンチャネルなどへの展開において興味深く、固体におけるイオン伝導体の合成は昔から現在にいたるまで重要な合成ターゲットである。

冒頭で紹介した配位高分子はその存在は古くから知られているが、これらをイオン伝導体として研究した例は多くない。2003 年に北川宏らが Fig. 3 に示すルベアン酸銅誘導体を用いた H^+ 伝導について報告し^{13,14)}、加湿環境において配位高分子の骨格が高い H^+ 伝導を発現することを示した。

我々は上記で述べた配位高分子結晶が持つ、幅広い温度における運動性に着目し、この運動を利用したイオン伝導の発現と制御を目的としてきた¹⁵⁾。今のところ主に水を使わない (無加湿における) H^+ 伝導についていく

Fig. 3 Schematic illustration of 2-D layer structure of R_2dtoaCu ($\text{R} = \text{H}, \text{C}_2\text{H}_4\text{OH}, \text{C}_3\text{H}_6\text{OH}, \text{C}_2\text{H}_5$; $\text{dtoa} = \text{dithioxamide anion}$).

つかの成果を得ている。 H^+ 伝導を無加湿で起こすためには、水以外のプロトンキャリアを固体中で安定に内包し、それらが高密度かつ高運動性で存在しなければならない。この条件を作り出すため、足がかりとして多孔性配位高分子の nm オーダーの空間に着目し、 H^+ 伝導を担う小分子の充填を試みた。 Al^{3+} イオンと 1,4-ナフタレンジカルボン酸からなる $[Al(ndc)(OH)]$ は 1 nm の直径の一次元細孔を持つ結晶である (Fig. 4)。この細孔サイズはプロトンキャリアであるイミダゾール分子と同等であり、イミダゾールを気相で細孔中に導入すると、高密度に充填され安定な複合体を合成できる¹⁶⁾。この複合体の粉末を無加湿下にて評価すると、120 °C において $2.2 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ の H^+ 伝導を示す。伝導度の値自体はそれほど高くないがイミダゾールの融点が 90 °C であることを考えると、無加湿、120 °C で安定に高い分子運動が継続し、 H^+ 伝導につながっていることは興味深い。また同様の手法で H^+ の分子間受け渡しがいよりのしやすいヒスタミンを導入すると、より高温での H^+ 伝導が可能となる¹⁷⁾。多孔性配位高分子は同様の $[Al(ndc)(OH)]$ を用い、ヒスタミン分子を液相法で導入した複合体は 150 °C で $1.7 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ の無加湿 H^+ 伝導を示す。

内部に取り込まれたプロトンキャリア分子は、配位高分子の持つ細孔のためバルク的な集合挙動は取らず、高い体積密度は持ちつつも高い運動性を示し、無加湿 H^+ 伝導につながる。その直接観測のため重水素化したイミダゾールを用いて H^+ 伝導複合体を合成し固体 ^2H NMR 測定を行うと、 H^+ 伝導が発現する温度領域で等方的で高い回転運動が誘起されることが観察される見た目は粉末結晶であるが、内部では液体のような運動性を実現することで高い H^+ 伝導が得られていることがわかる。

プロトンキャリア分子を導入するにあたり、多孔性配位高分子の内部表面を化学修飾し、高い H^+ 伝導の場とすることもできる¹⁸⁾。 Ca^{2+} イオンと四角酸からなる $[Ca(C_4O_4)(H_2O)]$ (C_4O_4 = squarate) は親水性の高い 1 nm の一次元細孔を持つ¹⁹⁾。この化合物のみでは全く H^+ 伝導を発現しないが、塩化リチウム (LiCl) と反応させることにより、 H^+ 伝導体へと変化する (Fig. 5a, 5b)。

Fig. 4 Crystal structure of $[Al(ndc)(OH)]$ and scheme of the introduction of imidazole vapor to prepare anhydrous H^+ conductive hybrid $[Al(ndc)(OH)]@imidazole$.

$[Ca(C_4O_4)(H_2O)]$ の粉末結晶に対して LiCl を接触させると Ca^{2+} サイトへ Cl^- イオンが配位し、カウンターとして内部へ Li^+ が入ることが X 線解析などから明らかになっている。そして内部で形成した Li^+ のアクア錯体が細孔中で密に連動することにより、アクア錯体の水由来の H^+ および Li^+ イオンの伝導を媒体する。この場合は低湿度が必要となるが、25 °C、湿度 40% において $1.8 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ の高い伝導を示し、この湿度下で -40 °C まで下げてもほとんど変化しない ($8 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$)。また湿度 20%、25 °C の環境においてこの粉末試料のペレットを作成し、燃料電池セルに組み込んだところ、Fig. 5c に示すように室温・低湿度で安定した開回路電圧が得られている。これは合成した H^+ 伝導体が固体電解質として働くことを意味している。この粉末結晶においてパルス磁場勾配 NMR (pulse field gradient NMR) 測定を行うと、室温にて H^+ および Li^+ イオンがそれぞれ $10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ のオーダーの拡散係数を持ち、内部では H^+ と Li^+ が協同的に高速輸送されていることが示唆されている。拡散係数だけを見るとよく知られているパーフルオロスルホン酸膜 Nafion117[®] のそれと同等であり²⁰⁾、1 nm を切る多孔性配位高分子の内部でダイナミックなイオン輸送が起こっているかが理解できる。

上記は多孔性配位高分子の結晶構造内部にプロトンキャリアを導入しゲストの動的特性により伝導を得るという手法であった。一方で、プロトンキャリア分子をも配列と配向を持った H^+ 伝導性配位高分子の合成を行っている。その例は Zn^{2+} イオンとリン酸とアゾールからなる一連の配位高分子である。リン酸アニオン (H_xPO_4) およびアゾールはいずれもプロトンの授受が可能な配位子であり、それらの組み合わせによって無加湿 H^+ 伝導が可能な結晶構造を得ることができる。

Zn^{2+} イオン、イミダゾール、リン酸からなる

Fig. 5 (a) Crystal structure of $[Ca(C_4O_4)(H_2O)]$ before and after the grafting of LiCl. (b) Humidity dependency of ion conductivity at 25 °C (solid circles) and the H_2O adsorption (solid triangles) and desorption (open triangles) isotherms at 25 °C. (c) Open circuit voltage curve at 25 °C and RH = 20%.

Fig. 6 (a) Synthetic scheme and crystal structure and (b) Arrhenius plot of anhydrous H^+ conductivity of $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_4)(\text{H}_2\text{PO}_4)](\text{ImH}_2)$. (c) Crystal structures at -30°C and 75°C .

$[\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_4)(\text{H}_2\text{PO}_4)](\text{ImH}_2)$ ($\text{ImH} = \text{imidazole}$) は Fig. 6a に示すように四面体構造を持つ Zn^{2+} とリン酸により一次元鎖構造を持ち、その鎖間にプロトン化したイミダゾールが並んでいる²¹⁾。これはアニオン性の配位高分子からなるイオン結晶であるが、プロトン化したイミダゾールとリン酸基がそれぞれ水素結合によって連結され、 H^+ 伝導パスが形成している。この粉末結晶の H^+ 伝導を測定すると、室温では $10^{-8} \text{ S cm}^{-1}$ とほとんど流れない (Fig. 6b)。しかし温度が 70°C 付近において急激に H^+ 伝導が観測され、最終的には 130°C で $2.6 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ まで上昇する。X線解析により構造の温度依存性を追跡すると、Fig. 6c にあるように -30°C では凍結していたイミダゾール環が、 75°C においては面内の回転運動を示していることが分かる。すなわちこの不連続な分子回転運動の開始が急激な H^+ 伝導の発現につながっている。このように三次元の

秩序配列を保ちつつ局所的に無秩序配向を示し高い運動を持つものは柔粘性結晶に分類され、無機 H^+ 伝導体では CsHSO_4 や CsH_2PO_4 などの固体酸がよく知られている²²⁾。これら無機物は無加湿燃料電池などへの応用が以前より検討されているが²³⁾、

Fig. 7 (a) Synthetic scheme and crystal structure of $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2](124\text{triH})_2$. (b) Single crystal viewed from the perpendicular direction of 2-D layers and with gold electrolytes attached.

体積変化や溶解性などいくつかの課題点があり、実用へは至っていない。配位高分子結晶はこのような点を克服し、さらなる設計が可能であることから電解質としての利用の可能性も大きいと考えられる。

イミダゾールを 1,2,4- トリアゾールに変えると、Fig. 7a に示す $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2](124\text{triH})_2$ ($124\text{triH} = 1,2,4\text{-triazole}$) の組成を持つ二次元レイヤー構造となる²⁴⁾。この場合 Zn^{2+} イオン周りは六配位となり、4つの 1,2,4- トリアゾールが面内から、また二つの H_2PO_4^- イオンが軸位から配位する。 H_2PO_4^- は高い酸性度を持つが、このリン酸アニオン同士の距離が $4.6 \text{ \AA}$ で面内に規則的に並ぶことによって無加湿 H^+ 伝導が起こる (150°C にて $1.2 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$)。固体 NMR によって、それぞれの H_2PO_4^- は Zn^{2+} に配位しながら高い回転運動を有していることが分かっており、この回転運動によって H^+ が主に面内で伝導される。この H^+ 伝導のメカニズム、異方性は単結晶を用いた H^+ 伝導測定から明らかになっている。すなわち Fig. 7b に示すように単結晶の異なる面に電極を取り付け面内および面間の H^+ 伝導度を測定すると、二次元レイヤー面内の伝導度は面間のそれより 100 倍程度高いことが示されている。

イオン伝導体においては高い伝導度だけではなく、他の機能との複合化も重要な目標である。 H^+ 伝導とポラス特性を併せ持つ構造はセンサーや触媒としての機能も期待されることから、その設計が望まれてきた。 $[\text{Zn}_3(\text{H}_2\text{PO}_4)_6(\text{H}_2\text{O})_3](\text{bimH})$ ($\text{bimH} = \text{benzimidazole}$) は上記に示した一連の H^+ 伝導性化合物群のひとつであるが、かさ高いベンズイミダゾールを用いることによってポラス特性が発現する (Fig. 8a)²⁵⁾。合成直後の構造は Zn^{2+} に一つ水分子が配位しているが、加熱によって脱水

Fig. 8 (a) Synthetic scheme and crystal structure of $[\text{Zn}_3(\text{H}_2\text{PO}_4)_6(\text{H}_2\text{O})_3](\text{bimH})$. (b) H^+ conductivity of $[\text{Zn}_3(\text{H}_2\text{PO}_4)_6](\text{bimH})$ at 25°C under various pressure levels of methanol vapor.

し、 $[\text{Zn}_3(\text{H}_2\text{PO}_4)_6](\text{bimH})$ の組成となる。その脱水構造は完全には明らかになっていないが、 Zn^{2+} 同士を架橋するリン酸アニオンの影響により 120°C で $1.3 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ の高い無加湿 H^+ 伝導を発現する。またポーラス特性を示すため、例えばメタノール蒸気を室温にて徐々に導入してゆくと、Fig. 8b に示すように観測される H^+ 伝導度が増加し、8 kPa の蒸気導入によって無加湿の時と比べ 1.5 桁の H^+ 伝導の向上が見られる。メタノール分子自身は H^+ 伝導性を示さないため、この H^+ 伝導の吸着応答性は配位高分子の内部空間の高い酸性によってメタノールが活性化され、 H^+ 伝導パスに組み入れられることによって観測されたと考えられる。このようにわずかな外部環境の違いによって伝導度が迅速かつ可逆的に変化する現象はセンサー機能へつながる。

以上のように、配位高分子の結晶構造は高い運動性を有し、また内部空間の利用によって伝導キャリアを充填できる。このような特性により配位高分子はイオン伝導体として設計でき、これまでのイオン伝導体では難しい領域に挑戦できる。これまで配位高分子の解析に圧倒的に用いられてきた X 線構造解析では平均構造を得ることができるが、それらに加え分光光学や誘電測定を併用することによって幅広い周波数領域の情報をつかみ、動的機能へと大きく展開できる。

■ 4. 結晶中の運動を用いた CO_2 捕捉

多孔性配位高分子は以前よりガス貯蔵、分離などの機能が見出されてきた²⁶⁾。この多孔性配位高分子の急激な発展は、ほとんど全ての金属イオンが利用できること、設計した有機配位子をそのまま構造内部に配置、露出できることなど高い設計性によるものであるが、同時に結晶構造が厳密に決定できるという利点に立脚している。これまでの多くの研究は金属イオンと配位子の組み合わせを変え、結晶構造を決定し、その結果どのようなガス貯蔵・分離特性が発現するかをトライ・アンド・エラーであった。現在では応用機能も念頭におき、より合理的な設計指針が求められている。我々は特に CO_2 分離についてその応用性を見出し、集中的に機能開拓、改良を行ってきた。地球温暖化の主因と言われる CO_2 を分離する材料は固体、液体と様々であるが、一般的に以下のような特性が求められる²⁷⁾。すなわち

- 1) 高い CO_2 分離能を持つこと。特に他の似通ったガスが含まれる混合ガスから選択的に CO_2 を認識・分離する機能。
- 2) CO_2 分離後の回収にかかるエネルギーが小さいこと。
- 3) 耐水性や耐酸・塩基性が十分であること。
- 4) 繰り返し利用ができ、固体の場合は成形加工が可能

であること。

その中で 1, 2 の特性は一般的に相反するものである。すなわち高い CO_2 選択性を得ようとする CO_2 との相互作用が高い材料設計が必要となり、そのため一度 CO_2 を捕捉すると分離、回収にかかるエネルギーが大きくなってしまふ。この両立を図るため、我々は多孔性配位高分子の持つ局所的な構造の変化が引き起こすフレームワーク全体の構造転移に着目してきた。すなわち CO_2 ガスが結晶の周りに存在するか否かによって配位構造が変化し、その挙動によって全体の構造の開閉が起こり、内部にガスを取り込む機構を持つ配位高分子である²⁸⁾。このような柔軟な配位構造を持つ多孔性配位高分子は上記 1, 2 の要請を満たす新たな CO_2 分離材料として注目されている。柔軟な多孔性配位高分子は以前より知られており^{29, 30)}、特徴的な CO_2 ガス吸着等温線を示すことが知られている。上記 1 の要請を満たすためには、混合ガス中の様々な CO_2 分圧に対応して高い分離能を発現する物質設計が必須である。そのためには柔軟な多孔性配位高分子をランダムに合成し、その中から用途に合う CO_2 分離特性を持つものを探し当てるといったアプローチは適切ではない。

そこで我々は構造の柔軟性を系統的に制御するため、固体化学的手法である「異なる配位高分子結晶の固溶化」に着目した³¹⁾。すなわち Fig. 9a に示すように結晶構造はほぼ同じであるが、配位結合の柔軟性が異なる

Fig. 9 (a) Crystal structures before/after CO_2 adsorption of $[\text{Zn}(5\text{-NO}_2\text{-ip})(\text{bpy})]$ and $[\text{Zn}(5\text{-MeO-ip})(\text{bpy})]$. (b) CO_2 adsorption isotherms of $[\text{Zn}(5\text{-NO}_2\text{-ip})_x(5\text{-MeO-ip})_{1-x}(\text{bpy})]$ at 195 K.

化合物 $[\text{Zn}(\text{5-NO}_2\text{-ip})(\text{bpy})]$ ($\text{5-NO}_2\text{-ip}$ = $\text{5-NO}_2\text{-isophthalate}$, bpy = $4,4'$ -bipyridyl) および $[\text{Zn}(\text{5-MeO-ip})(\text{bpy})]$ (5-MeO-ip = $\text{5-MeO-isophthalate}$) を合成し、これらを結晶中で均一に混ぜ合わせることを検討した。前者は CO_2 吸着に応答して構造が可逆的に変化する柔軟な構造であるのに対し、後者は CO_2 吸着前後で全く構造が変わらない剛直な構造である。この構造柔軟性は、異なる配位子持つ配位結合の強弱によるものと考えている。

この二種類の配位高分子の固溶化のためそれぞれの化合物を作る配位子 $\text{5-NO}_2\text{-ip}$, 5-MeO-ip の割合を変化させながら Zn^{2+} および bpy と反応させたところ、それぞれの配位子が任意の割合で結晶中に固溶化した柔軟性配位高分子の合成ができることがわかった。 $\text{5-NO}_2\text{-ip}$ 配位子の割合が大きいくほど構造に柔軟性が付与される。これら一連の配位高分子固溶体について CO_2 吸着特性を調べたところ、Fig. 9b に示すように幅広い CO_2 分圧にに応答して吸着を開始する。これは任意の分圧を持つ CO_2 を選択的に捕捉・分離する柔軟性配位高分子を on-demand で合成できることを示している。またこれら化合物は配位結合の柔軟性・可逆性を用いて CO_2 を取り込んでいるため、強い相互作用を利用しない。このことから分離した CO_2 の回収にかかるエネルギーも非常に小さいことが分かっており、 CO_2 分離材料に要求される上記 1, 2 を両立できることが示されている。

これら配位高分子の固溶体において、混合ガス中における CO_2 分離能を調べるため、圧力スウィング法 (Pressure swing adsorption, PSA) によるバイオガス (メタン (CH_4)/ CO_2 = 60:40 (vol)) からの分離を念頭においた評価を行った例を Fig. 10 に示す³²⁾。これは全圧 0.80 MPa の CH_4 と CO_2 の混合ガスを用い、273 K において配位高分子結晶の粉末に流通系で導入したときの CO_2 分離能を時間軸とともに追跡した破過曲線グラフである。非常に柔軟性の高い $[\text{Zn}(\text{5-NO}_2\text{-ip})(\text{bpy})]$ では導入した CO_2 分圧が十分でないため CO_2 の分離は低い値にとどまる (Fig. 10a)。一方剛直な構造である $[\text{Zn}(\text{5-MeO-ip})(\text{bpy})]$ では Fig. 10b に示すように導入後すぐに CH_4 と CO_2 の共吸着が起こるため、十分な CO_2 分離は難しい。そこで構造の柔軟性を最適化した $[\text{Zn}(\text{5-NO}_2\text{-ip})_{0.9}(\text{5-MeO-ip})_{0.1}(\text{bpy})]$ を用いたところ、Fig. 10c のように 100% の CO_2 分離特性が十分な時間保持され、PSA の運転環境においてもこの配位高分子固溶体による CO_2 分離が有用であることが示された。ここで柔軟性が最適化された $[\text{Zn}(\text{5-NO}_2\text{-ip})_{0.9}(\text{5-MeO-ip})_{0.1}(\text{bpy})]$ は CH_4 と CO_2 の混合ガスのみならず、 CH_4 とエタン (C_2H_6) の 90:10 (vol) 混合ガスからのエタン分離にも有効である (Fig. 10d)。10% の体積分率を有するエタンを選択的に捕捉・分離でき、 CO_2 のみならず様々な混合ガスの分離を低エネルギーで実現できる。

Fig. 10 Breakthrough curves of CH_4/CO_2 mixture for (a) $[\text{Zn}(\text{5-NO}_2\text{-ip})(\text{bpy})]$ (b) $[\text{Zn}(\text{5-MeO-ip})(\text{bpy})]$ (c) $[\text{Zn}(\text{5-NO}_2\text{-ip})_{0.9}(\text{5-MeO-ip})_{0.1}(\text{bpy})]$. The open square is CH_4 and the closed circle is CO_2 . (d) Breakthrough curves of $\text{CH}_4/\text{C}_2\text{H}_6$ mixture for $[\text{Zn}(\text{5-NO}_2\text{-ip})_{0.9}(\text{5-MeO-ip})_{0.1}(\text{bpy})]$. The open square is CH_4 and the closed diamond is C_2H_6 .

また、ガス分離において従来より困難なターゲットの一つはエチレン (C_2H_4)/ CO_2 の混合ガスからの CO_2 分離である。 CO_2 (吸着半径 3.3 Å, 沸点 195 K) およびエチレン (吸着半径 3.9 Å, 沸点 170 K) はそれぞれ似た特性を持っているため、それらを認識し分離する固体材料の設計は指針が確立していない。 Ag^+ 等で修飾されたゼオライトの一部によりエチレンの π 電子との相互作用を獲得し分離機能につなげた例はあるが³³⁾、この場合においても分離したエチレンを低エネルギーで回収するための課題がある。この分離を実現するため、三重に相互貫入しほとんど細孔のない柔軟性配位高分子 $[\text{Zn}(\text{5NO}_2\text{-ip})(\text{dpe})]$ (dpe = $4,4'$ -dipyridylethylene) を設計した³⁴⁾。Fig. 11a に示すように Zn^{2+} 周りは四面体構造を取っており、

Fig. 11 (a) Crystal structures of $[\text{Zn}(\text{5NO}_2\text{-ip})(\text{dpe})]$. (b) Adsorption isotherms of C_2H_4 (square) and CO_2 (circle) at 298 K and (c) breakthrough curves of $\text{C}_2\text{H}_4/\text{CO}_2$ mixture for $[\text{Zn}(\text{5NO}_2\text{-ip})(\text{dpe})]$. Solid circle is CO_2 , and square is C_2H_4 .

三次元に連結したネットワークがそれぞれ三重に相互貫入することによって連続的な細孔は存在しない構造ができる。一見ガス吸着機能を持たないこの高密度構造も、構造の柔軟性および dpe 配位子由来の分子回転が存在することにより、Fig. 11b に示すような明確な C_2H_4/CO_2 分離機能が発現する。全圧 0.74 MPa, C_2H_4/CO_2 (80:20 (vol)) の混合ガスを用いた 298 K におけるガス分離破過曲線の測定からも高い CO_2 選択性は維持され (Fig. 11c)、配位結合のダイナミクスおよびそれに付随する全体構造の変化が CO_2 を特異的に認識して分離できることが分かっている。

以上のように CO_2 分離において、既存の材料では難しい高い分離能と低い回収エネルギーを両立した新たな分離材を配位高分子の可逆的な構造変化を利用することで実現している。この構造変化は配位結合の変化に依存し、わずかな配位結合の角度等の変化が大きく全体構造を変える。この構造変化はガス種のわずかな違いに非常に敏感であり、分子認識的に分離が可能である点がユニークである。この配位高分子結晶の構造変化は他にも結晶子サイズなどのパラメータで制御できることも分かっている³⁵⁾。一般的に合成後の配位高分子は粉末結晶であるが、その内部構造の規則性に由来する協動的な動的特性が、溶液系のような厳密な分子認識をもたらしている。

■ 5. まとめ

配位高分子の多彩な結晶化学は、現在は「設計できる」固体材料として錯体化学にとどまらない大きな流れを作っている。その中で、配位高分子の骨格が持つ分子運動はあくまでそれぞれの結晶構造に付随する現象として捉えられてきた。本研究はその構造中の運動を積極的に観測し、合成に基づく制御によって機能に結びつけたものである。例えば固体におけるイオン伝導は有機ポリマーや金属酸化物に見られるように分子運動や欠陥の制御が不可欠であり、配位高分子の動的側面や構造規則性（特に金属サイト）を利用できる。また CO_2 の分離に代表されるガス分子の選択的捕捉においては、結晶構造中の運動を利用した分子認識と捉えターゲット分子との小さな相互作用を配位高分子という集合系で増幅できれば、高い分離機能につながる。これら機能は新たなエネルギーを生む材料や環境解決材料としての可能性を提示するものであり、配位高分子結晶の動的挙動を今後より積極的に展開することによって未知の固体材料機能に踏み込んでいけると考えている。

■ 6. 謝辞

本研究は京都大学工学研究科合成・生物化学専攻で行

われたものであり、北川進教授のご指導とご支援に深く感謝申し上げます。また研究を進めるにあたりご支援いただいた京都大学北川研究室スタッフである植村卓史先生、樋口雅一先生、松田亮太郎先生、古川修平先生および北川研究室の学生の皆様にお礼申し上げます。また、共同研究者である犬飼宗弘博士（京都大学）、Maw Lin Foo 博士（京都大学）、Sareeya Bureekaew 博士（RU Bochum, Germany）、土方優博士（京都大学）、板倉智也氏（デンソー）、犬伏康貴氏（クラレ）、岸田圭輔氏（昭和電工）の各氏にお礼申し上げます。また本研究を遂行するにあたりご助言・ご指導いただきました北川宏先生（京都大学）、細野秀雄先生（東京工業大学）、大場正昭先生（九州大学）、水野元博先生（金沢大学）、野呂真一郎先生（北海道大学）に厚くお礼申し上げます。

■ 文献

- 1) J. N. Sherwood, *Plastically Crystalline State; Orientationally Disordered Crystals*, John Wiley & Sons (1979).
- 2) J. W. Goody, P. J. Collings, T. Kato, C. Tschierske, H. Gleeson, P. Raynes, *Handbook of Liquid Crystals, 2nd Edition*, John Wiley & Sons (2014).
- 3) G. S. Kottas, L. I. Clarke, D. Horinek, J. Michl, *Chem. Rev.* **105**, 1281 (2005).
- 4) T.-A. V. Khuong, J. E. Nuñez, C. E. Godinez, M. A. Garcia-Garibay, *Acc. Chem. Res.* **39**, 413 (2006).
- 5) D. F. Shriver, S. A. Shriver, S. E. Anderson, *Inorg. Chem.* **4**, 725 (1964).
- 6) J. Halpern, S. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.* **87**, 3002 (1965).
- 7) H. Li, M. Eddaoudi, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Nature* **402**, 276 (1999).
- 8) J. Gonzalez, R. N. Devi, D. P. Tunstall, P. A. Cox, P. A. Wright, *Micropor. Mesopor. Mater.* **84**, 97 (2005).
- 9) E. B. Winston, P. J. Lowell, J. Vacek, J. Chocholousova, J. Michl, J. C. Price, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **10**, 5188 (2008).
- 10) S. Horike, R. Matsuda, D. Tanaka, S. Matsubara, M. Mizuno, K. Endo, S. Kitagawa, *Angew. Chem. Int. Ed.* **45**, 7226 (2006).
- 11) K. D. Kreuer, *Chem. Mater.* **8**, 610 (1996).
- 12) J. Pan, C. Chen, L. Zhuang, J. T. Lu, *Acc. Chem. Res.* **45**, 473 (2012).
- 13) H. Kitagawa, Y. Nagao, M. Fujishima, R. Ikeda, S. Kanda, *Inorg. Chem. Commun.* **6**, 346 (2003).
- 14) Y. Nagao, M. Fujishima, R. Ikeda, S. Kanda, H. Kitagawa, *Inorg. Chem. Commun.* **6**, 346 (2003).
- 15) S. Horike, D. Umeyama, S. Kitagawa, *Acc. Chem. Res.* **46**, 2376 (2013).
- 16) S. Bureekaew, S. Horike, M. Higuchi, M. Mizuno, T. Kawamura, D. Tanaka, N. Yanai, S. Kitagawa, *Nat. Mater.* **8**, 831 (2009).
- 17) D. Umeyama, S. Horike, M. Inukai, Y. Hijikata, S. Kitagawa, *Angew. Chem. Int. Ed.* **50**, 11706 (2011).
- 18) S. Horike, Y. Kamitsubo, M. Inukai, T. Fukushima, D. Umeyama, T. Itakura, S. Kitagawa, *J. Am. Chem. Soc.* **135**, 4612 (2013).
- 19) C. Robl, A. Weiss, *Mater. Res. Bull.* **22**, 373 (1987).
- 20) S. Ochi, O. Kamishima, J. Mizusaki, J. Kawamura, *Solid State Ionics* **180**, 580 (2009).

- 21) S. Horike, D. Umeyama, M. Inukai, T. Itakura, S. Kitagawa, *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 7612 (2012).
- 22) A. Goni-Urtiaga, D. Presvytes, K. Scott, *Int. J. Hydrogen Energ.* **37**, 3358 (2012).
- 23) S. M. Haile, D. A. Boysen, C. R. I. Chisholm, R. B. Merle, *Nature* **410**, 910 (2001).
- 24) D. Umeyama, S. Horike, M. Inukai, T. Itakura, S. Kitagawa, *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 12780 (2012).
- 25) D. Umeyama, S. Horike, M. Inukai, S. Kitagawa, *J. Am. Chem. Soc.* **135**, 11345 (2013).
- 26) S. Kitagawa, R. Kitaura, S. Noro, *Angew. Chem. Int. Ed.* **43**, 2334 (2004).
- 27) D. M. D'Alessandro, B. Smit, J. R. Long, *Angew. Chem. Int. Ed.* **49**, 6058 (2010).
- 28) S. Horike, S. Shimomura, S. Kitagawa, *Nat. Chem.* **1**, 695 (2009).
- 29) D. Li, K. Kaneko, *Chem. Phys. Lett.* **335**, 50 (2001).
- 30) R. Kitaura, K. Fujimoto, S. Noro, M. Kondo, S. Kitagawa, *Angew. Chem. Int. Ed.* **41**, 133 (2002).
- 31) T. Fukushima, S. Horike, Y. Inubushi, K. Nakagawa, Y. Kubota, M. Takata, S. Kitagawa, *Angew. Chem. Int. Ed.* **49**, 4820 (2010).
- 32) S. Horike, Y. Inubushi, T. Hori, T. Fukushima, S. Kitagawa, *Chem. Sci.* **3**, 116 (2012).
- 33) R. T. Yang, *Gas Separation by Adsorption Processes*, Imperial College Press (1997).
- 34) S. Horike, K. Kishida, Y. Watanabe, Y. Inubushi, D. Umeyama, M. Sugimoto, T. Fukushima, M. Inukai, S. Kitagawa, *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 9852 (2012).
- 35) Y. Hijikata, S. Horike, D. Tanaka, J. Groll, M. Mizuno, J. Kim, M. Takata, S. Kitagawa, *Chem. Commun.* **47**, 7632 (2011).

Profile

堀毛 悟史

京都大学大学院工学研究科助教 工学博士

[経歴] 2001年京都大学工業化学科卒業、2007年京都大学大学院工学研究科博士後期課程修了、2007－2009年カリフォルニア大学バークレー校化学科博士研究員、2009年JST ERATO 博士研究員を経て現職。2011年よりJST さきがけ「新物質科学と元素戦略」領域研究員（兼任）。

[専門] 錯体化学、固体化学。