

実験指針

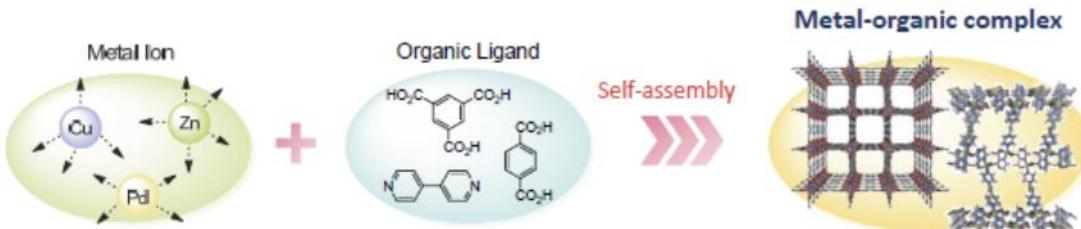
テーマ III. ナノ細孔を有する金属錯体の合成と分子吸着特性

1. 背景と目的

人口の急激な増加と経済活動レベルの向上に伴い、エネルギー資源問題の解決は人類が直面する最も重要な課題である。特にエネルギー資源として首座を得てきた石油の消費量は増加の一途を辿っており、近い将来枯渇することが自明である。このような背景の中、石油に代わる新しいエネルギー資源としてガス資源が急速に脚光を浴びている。今まさに「石油からガスへのエネルギー資源転換」による産業構造の変化が世界各国で進められている。

ガス資源を利活用していく上でもっとも重要かつ困難な課題は、ガスを効率的かつ低コストで分離回収・貯蔵・運搬する技術や材料を開発することである。このような課題を解決する有望な材料として活性炭やゼオライトといった、物質の内部に非常に小さな空隙を有する物質（多孔性物質）があげられる。なかでも近年、多孔性金属錯体という金属イオンと有機配位子の配位結合を利用して構造体を形成する新しい物質群が注目を集め盛んに研究が行われている。多孔性金属錯体は、金属と有機分子を自由に選定し、自在にナノメートルサイズの空間（ナノ空間）を構築できる利点がある。ターゲットとするガス分子のサイズや化学的性質に応じて、ナノ空間の構造や性質を設計できるだけでなく、生体タンパク分子のように柔軟に構造を変化させて分子を取り込むような動的特性も設計することが可能である。合成に用いる金属・有機分子の自由度を考えれば、合成者のセンス次第で、新たな機能をもつナノ空間を自在に設計することができる。

本テーマでは、多孔性金属錯体の中でも無限骨格を有する metal-organic framework (MOF) の合成および物性測定を行う。その合成法の基盤となる無機・錯体化学の知識を用いて、構造的・化学的に異なるナノ空間物質を設計する方法を学び、多孔性金属錯体のミクロ孔ネットワーク構造の直接観察や、ナノ空間のガス吸着特性の評価法について理解を深める。



2. 実験スケジュールの概要

- 1日目 グループ分け、MOF 単結晶合成の仕込み、MOF 粉末試料の合成とその粉末 X 線回折および熱重量分析測定、ガス吸着測定の準備
- 2日目 グループ A: 単結晶および粉末 X 線構造解析
グループ B: ガス吸着測定
- 3日目 グループ A: ガス吸着測定
グループ B: 単結晶および粉末 X 線構造解析
(該当者のみ: 発表 ppt 作成手順の説明)

3. 実験内容

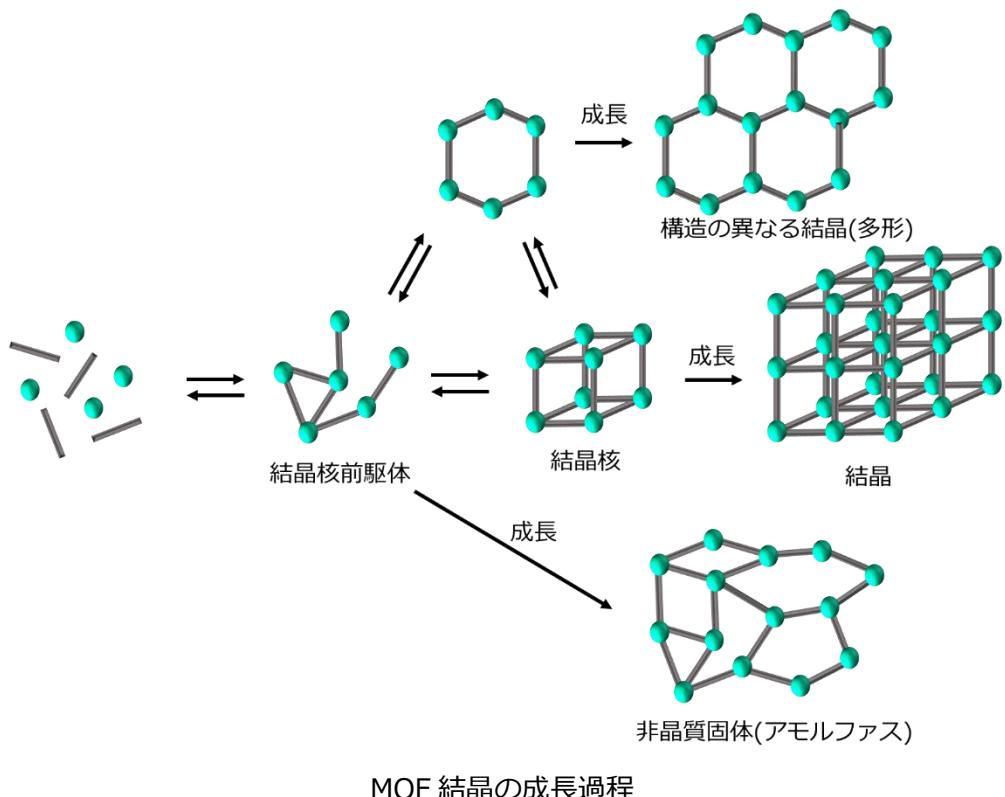
① MOF の合成および同定

3-1. 実験目的

本実験の目標は、反応条件による MOF 結晶成長の違いを観察することで、結晶成長プロセスを理解することである。

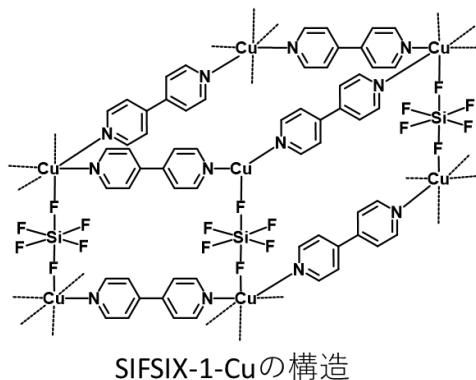
MOF 結晶生成の初期段階では、金属イオンと配位子が無秩序に結合した多核錯体が前駆体として形成される。この前駆体は不安定であるため分解して原料へと戻ることが多いが、時として非常に小さな結晶とよべる結晶核が生成する。結晶核の表面もやはり不安定であるため分解と成長を繰り返すが、一定以上の大きさになると表面の割合の減少による安定化が大きくなり、大きな結晶へと成長していく。

結晶成長を支配するファクターは、使用する溶媒、温度、濃度、pH、競合する物質の存在など多岐にわたるが、いずれにしても結晶核生成と結晶成長の速度のバランスにどのような影響を及ぼすかが重要である。たとえば、原料の濃度を濃くすると、前駆体と結晶核生成および結晶成長が全て速くなる。この場合、多くの原料が結晶核生成に用いられ、結晶が大きく成長する前に原料が消費されることになるため、小さな結晶が得られやすい。また、結晶核生成するより早く前駆体がそのまま成長し、非晶質の固体(アモルファス)が得られる場合もある。逆に濃度を薄くすると、結晶核生成よりも結晶成長が相対的に速くなり、大きな結晶が得られる可能性が高くなる。一方で、結晶成長そのものは遅いため、その間に結晶核が変形し、異なる構造の結晶(多形)が得られるといった現象が見られることがある。また、結晶成長速度が遅いということは、結晶合成に時間がかかったり、結晶の収量の減少に繋がったりするため、社会実装という点でも問題が生じる。MOF に限らず結晶材料を合成する際は、その目的に合わせて都度適切な条件を選択することが重要である。



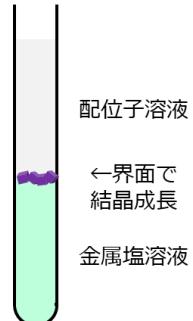
MOF 結晶の成長過程

本実験では、SIFSIX-1-Cu ($[\text{Cu}(\text{bpy})\text{SiF}_6]_n$) とよばれる MOF を合成する。SIFSIX-1-Cu は、エカトリアル位に 4,4'-ビピリジン(bpy)の窒素原子 4 つが、アキシアル位にヘキサフルオロケイ酸イオンのフッ化物イオン 2 つが銅(II)イオンに配位した六配位八面体型錯体の単位構造が 3 次元的に繋がった正方格子状の構造を有している。



SIFSIX-1-Cu の構造

この MOF について、後述する単結晶 X 線回折測定に適した大きさの単結晶の合成と、吸着測定用の粉末サンプルを合成する。粉末サンプルは、ヘキサフルオロケイ酸イオン、銅イオンと配位子の溶液を混合するだけで生成する(つまり、核生成・結晶成長とともに速い)。単結晶を得るために結晶成長速度を遅くする必要がある。本実験では、直管に金属塩溶液と配位子溶液を分離して加え、溶液界面で反応させる方法を用いる。この拡散法とよばれる方法では、溶質の自然拡散が反応の律速段階となる。



3-2. 実験手順

【実験 I: SIFSIX-1-Cu 粉末試料の合成】

1. $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (242 mg, 1 mmol) と $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ (180 mg, 1 mmol) を水 20 mL に溶解させる(溶液 A)。
2. 4,4'-ビピリジン (312 mg, 2 mmol) をメタノール 20 mL に溶解させる(溶液 B)。
3. 溶液 A (10 mL) に溶液 B (10 mL) を加え、1 時間攪拌する。(この間に実験 II 単結晶試料の合成を行う。)
4. 得られた粉末を遠心分離で分離し、メタノールで 2 回洗浄する。
5. 80 °Cで 30 分真空乾燥し、重量を記録する。顕微鏡で、単結晶との違いを観察する。

【実験 II: SIFSIX-1-Cu の単結晶試料の合成】

1. ガラス直管に溶液 A (0.5 mL)、水・メタノール 1:1 混合溶液 (0.25 mL)、溶液 B (0.5 mL) の順に静かに加え、1 日静置する。
2. 得られた結晶を顕微鏡で観察し、結晶サイズ、外観、色などを記録する。

【実験 III: SIFSIX-1-Cu 粉末及び単結晶試料の同定】

粉末および単結晶が得られたら、粉末 X 線回折測定を行い、結晶性を比較する。また、MOF 粉末試料の熱重量分析を行い、観測された重量減少をもとに組成を推定する。

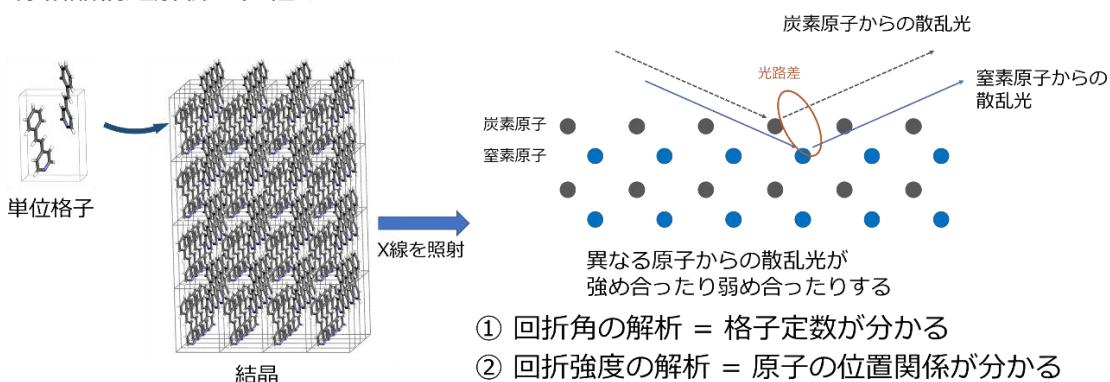
② X線結晶構造解析

2-1. X線結晶構造解析の原理

結晶とは原子や分子が規則正しく配列した固体であり、最小単位である単位格子が半無限に繰り返し並んだ構造を有している。結晶内部の原子も、単位格子の繰り返しと同じ間隔や対称性で整列している。すなわち、原子が周期的に配列した格子面が等間隔に並んでいることから、結晶は回折格子とみなすことができる。ここに光を照射すると、光が電子雲によって散乱され、特定の散乱（回折）方向に対して光が干渉して強め合うことで Bragg 反射が起こる。この Bragg 反射の出現する回折角から、単位格子を求めることができる。なお、Bragg 反射の観測に X 線を利用するのは、結晶の格子定数は数 Å～数十 Å であり、その回折角を数°～数十°の範囲で観測するためには Å オーダーの波長の光が必要だからである。

単位格子内には通常複数の原子が存在し、観測される Bragg 反射は単位格子内の全ての原子からの散乱光の重ね合わせとなる。異なる位置の原子からの散乱光は位相が異なるため強め合ったり弱め合ったりする。また、散乱光の強度は反射する原子によっても異なり、一般的には原子番号の大きな原子の方が多くの電子を有しているため強い。逆に、Bragg 反射の強度を解析することで単位格子中の原子の種類や位置を決定することができる。

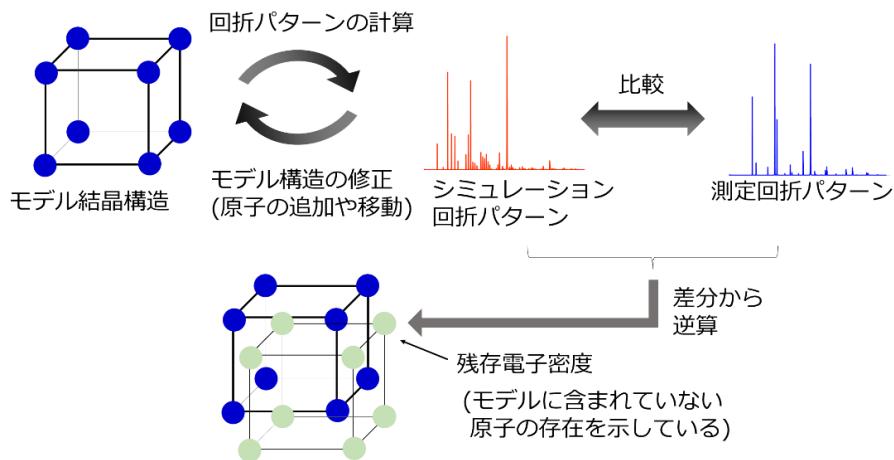
X線結晶構造解析の仕組み



結晶構造解析のおおまかな手順を説明する。まず、「もっともらしいモデル結晶構造」を用意し、その構造から予測される回折パターンを計算で求める。これを実測の回折パターンと比較し、両者ができるだけ一致するようにモデル構造に原子を追加したり、原子の位置を変化させたりする。この作業を「結晶構造を解く」と表現する。この時、予測パターンと実測パターンの差分から逆算することで、モデルに含まれていない原子に由来する電子密度をおおまかに予測することもでき、結晶構造を解くための有力なヒントとなる。(特に電子密度の高い点は Q ピークとよばれ、その位置に未割り当ての原子が存在することを示唆している) 最初の「もっともらしいモデル結晶構造」を用意することが構造解析における難所の一つであるが、これを回折データから計算で求めるプログラムがいくつか開発されており、直接法やパターソン法などがある。単結晶 X 線構造解析においては、良質な回折データを

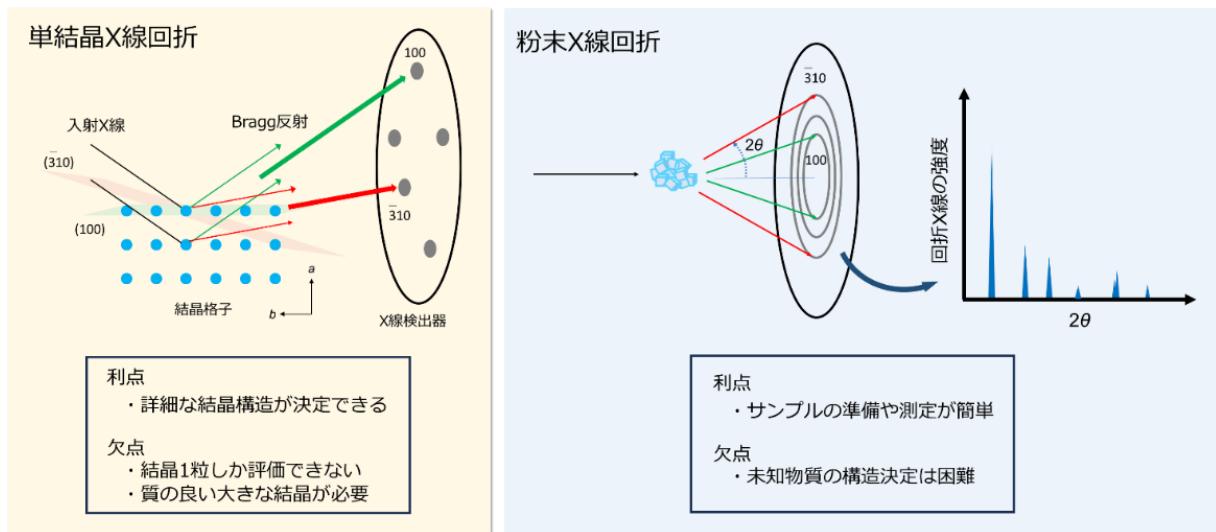
用いると、この計算のみで結晶構造解析が完了する場合もあるため、良質な単結晶を作成することは結晶構造を明らかにする上で重要である。

X線結晶構造解析の手順



2-2. X線回折の手法

X線回折には单結晶を用いるものと多結晶(粉末)を用いるものがある。单結晶X線回折は分子の構造を直接決定できるほぼ唯一の分析手法である。欠点は測定に大きな結晶(少なくとも $10\text{ }\mu\text{m}$ 以上)が必要なことであり、单結晶の作成が測定や解析そのものより困難なことが珍しくない。また、单結晶X線回折で測定しているのは一粒の結晶であり、反応系中で生成した結晶が全て同じ構造を有することは保証されない。一方で、粉末X線回折は測定やサンプル準備が簡単であり、主にサンプルが結晶か非晶質か、また結晶であるならば既知物質の構造と一致するか否かを評価するために日常的に用いられる。しかし、粉末X線回折のデータを用いた詳細な結晶構造(特に事前情報の無い未知物質)の決定は困難である。回折光には、対応する格子面は異なるが 2θ (θ : Bragg 角)が同じ、というのも珍しくなく、これらは单結晶X線回折においては Bragg 反射の方向が異なるので別々に観測可能だが、粉末X線回折においては重なってしまい区別ができないからである。单結晶X線回折と粉末X線回折はどちらも完璧ではなく、組み合わせて欠点を補う必要がある。まず单結晶X線回折により結晶構造を決定し、続いて結晶構造から予測される粉末X線回折パターンが、実測のものと一致するかを確認する、という手順をとるのが一般的である。また、X線回折は非晶質成分を検出できないため、粉末の純度の確認には他の手法(たとえば熱重量分析、元素分析、NMR や IR など各種分光法など)も併せて用いる必要がある。



単結晶 X 線回折と粉末 X 線回折の比較

2-3. 実験目的

本実験の目標は、単結晶 X 線回折および粉末 X 線回折を用いた構造決定手法を理解することである。単結晶 X 線回折は、あらかじめ測定しておいた SIFSIX-1-Cu の回折データを読み込み、解析手順について学習する。また、単結晶の作成が困難な物質の構造解析の体験のため、粉末 X 線回折のみを用いた SIFSIX-1-Zn の構造の予測を行う。SIFSIX-1-Zn は SIFSIX-1-Cu の銅(II)イオンが亜鉛(II)に置き換わったものであり、それ以外の部分は同一である。これが事前に分かっていると仮定すれば、SIFSIX-1-Zn の単位格子さえ求まれば、亜鉛(II)イオンまわりの配位構造(Zn-N 結合や Zn-F 結合距離)が決定できる。

2-4. 実験内容

I. SIFSIX-1-Cu の単結晶 X 線構造解析

単結晶 X 線回折装置を見学し、測定手順について学ぶ。続いて、結晶構造解析ソフトウェア Yadokari-XG を用いて SIFSIX-1-Cu の結晶構造解析を行う。解析用のデータおよびノート PC はこちちらで用意する。具体的なソフトウェアの操作方法は当日解説するが、大まかな流れは以下の通りである。

プログラムを用いて初期構造を決定(solve)する。



Q ピークに(水素原子以外の)適切な原子を割り当て、構造を Refine (現状モデルで最も回折パターンを再現できる位置に、プログラムを用いて原子座標を動かす)する。



MOF 骨格部分の原子の割り当てが終わるまでこの作業を繰り返す。



原子に異方性原子変位パラメータ(通称、熱因子)を加え、構造を Refine する。

↓

必要な原子に水素原子を計算で結合させ、構造を Refine する。

↓

構造変化がなくなるまで Refine を繰り返し、結晶構造ファイル(Crystallographic information file)を出力して解析を終了する。

得られた結晶構造から粉末 X 線回折パターンを計算により求め、実測のパターンと比較し、得られた粉末サンプルが SIFSIX-1-Cu であることを確認する。

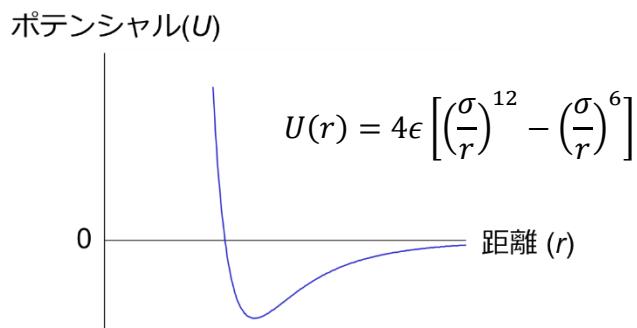
II. SIFSIX-1-Zn の粉末 X 線構造解析

SIFSIX-1-Zn の粉末 X 回折パターンを配布する。SIFSIX-1-Cu の粉末 X 線回折パターンと比較し、各回折ピークの指標を決定し、それをもとに格子定数を計算により求める。得られた格子定数から Zn-F 結合および Zn-N 結合の長さを推測し、Cu-F 結合および Cu-N 結合との長さと比較し、その違いを考察する。

③ ガス吸着測定

3-1. ガス吸着の原理

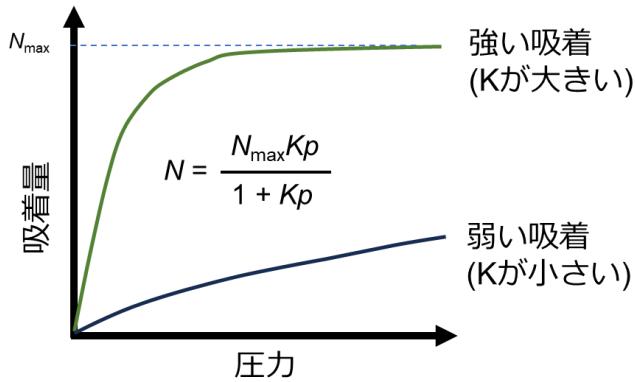
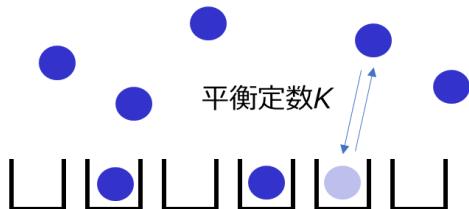
吸着とは「表面力により、凝縮相と液相または気相の界面で溶解物質の濃度が増加すること」である。吸着を引き起こす表面力には、分散力、クーロン力、双極子・四重極子相互作用、水素結合、配位結合など様々な相互作用がある。この吸着は、非結合性相互作用による物理吸着、共有結合や配位結合の形成による化学吸着に二分される。化学吸着は強力である反面非可逆であることが多い、吸着ガスを脱着させる必要のあるガスの貯蔵や分離には向いていない。物理吸着は可逆であるが一般的には弱く、分子を効率的に捕捉するためには適切な細孔サイズが必要である。離れた場所にある二つの分子間に働く相互作用とその距離の関係を表すレナード-ジョーンズ・ポテンシャルという経験的モデルが現実をよく反映することが多く、理論的な吸着特性の予測にもよく用いられる。下図が典型的なレナード-ジョーンズ・ポテンシャルである。



ここで r は分子と細孔壁との距離であり、12乗の項が斥力、6乗の項が引力である。これを吸着にあてはめてみると、細孔サイズが吸着分子に比べて大きくなるにつれ、吸着力は急激に減少していくことが分かる。(※ σ は分子の大きさ、 ϵ は相互作用の種類に関する係数)

吸着特性の評価は、通常吸着等温線測定によって行う。吸着等温線は、温度一定条件下でガスの圧力や濃度を上昇させていった時の吸着量をプロットしたものである。もっとも単純な吸着のモデルは Langmuir モデルであり、椅子取りゲーム式に吸着サイトが存在し、気相と吸着相に平衡が存在するというものである。Langmuir モデルを吸着等温線に反映させたものが下図であり、吸着力が強い(= 平衡定数 K が大きい)ほど低压領域での吸着量增加が大きくなる。

Langmuirモデルとその吸着等温線

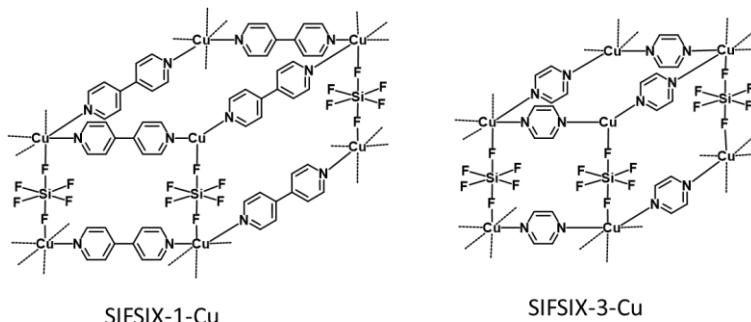


なお、実際の多孔性材料は Langmuir モデルのように吸着サイトが単一ではないので、吸着等温線をフィッティングして解析する際には、Langmuir モデルを発展させた複数サイト Langmuir-Freundlich モデル(下式)が用いられる場合が多い。

$$N = \sum \frac{N_{max} K p^n}{1 + K p^n}$$

3-2. 実験目的

本実験では MOF 細孔壁面と CO₂ 分子との間の相互作用の大きさと、MOF 細孔構造との関係性を明らかにすることを目的とし、SIFSIX-1-Cu および SIFSIX-3-Cu の CO₂ 吸着測定を行い、その結果を考察する。SIFSIX-3-Cu は 4,4'-ビピリジンがピラジンに置き換わっている他は SIFSIX-1-Cu と同じ正方格子の結晶構造を有している。すなわち、SIFSIX-3-Cu の細孔径はベンゼン環 1 つ分程度 SIFSIX-1-Cu より小さい。



SIFSIX-1-Cu と SIFSIX-3-Cu の吸着特性に関しては下記の仮説が考えられる。この仮説を吸着測定により検証する。

仮説

SIFSIX-3-Cu に CO₂ を吸着させることを考えると、細孔径が CO₂ 分子に対して小さすぎれば、斥力によって吸着が阻害されるため、細孔の十分広い SIFSIX-1-Cu の方が吸着力が強いと予測される。逆に、細孔径が CO₂ 分子に対して十分大きい場合、SIFSIX-1-Cu より細孔径が小さい分吸着ポテンシャルが深く、吸着力が強いと予測される。

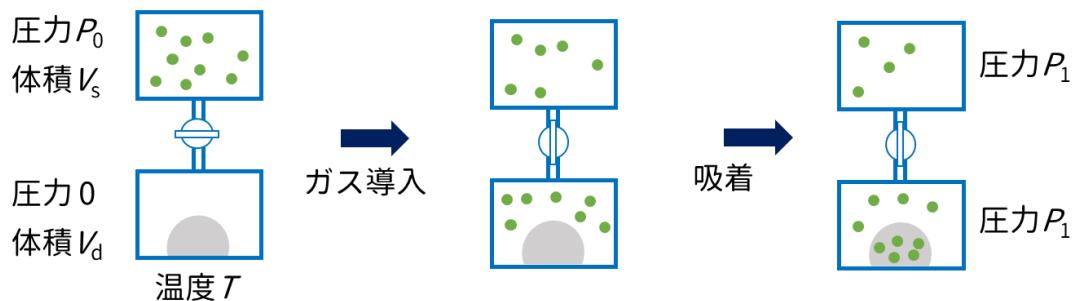
3-3. 実験手順

SIFSIX-3-Cu の結晶構造ファイルを配布する。SIFISIX-1-Cu および SIFSIX-3-Cu の結晶構造からそれぞれ細孔径を求め、CO₂ 分子の大きさと比較し、SIFSIX-1-Cu と SIFSIX-3-Cu がどのような吸着等温線になるかを予測する。

ガス吸着測定装置 BEL-mini に、乾燥させた SIFSIX-1-Cu の入ったサンプル管をセットし、吸着等温線測定を開始する。測定中の装置の動作を観察する。得られた SIFSIX-1-Cu の吸着等温線を報告されている SIFSIX-3-Cu の吸着等温線と比較し、前述の仮説を検証する。

参考：

BEL-mini は定容法とよばれる手法により吸着量を算出する装置である。MOF サンプル管にガスを導入すると、MOF がガスを吸着することで、気相に存在するガス分子の量が減少する。この時の圧力減少量から気体の状態方程式を用いて吸着量を算出する。



数式にすると下記のようになる。

$$\text{ガス導入前の状態方程式: } P_0 V_s = n_1 R T$$

$$\text{ガス導入後の状態方程式: } P_1(V_s + V_d) = n_2 R T$$

$$\therefore \text{吸着ガス量 (mol)} = n_1 - n_2 = \{P_0 V_s - P_1(V_s + V_d)\} / RT$$

※実際に用いられている式は（理想気体の）状態方程式を実在気体に適用するための補正などを加えているため、もう少し複雑である。

4. 注意事項

2,3日目の実験ではデータ解析を行うため、各自のノートPCを持参すること。事前にVESTAをインストールしておくこと（ダウンロード先→<https://jp-minerals.org/vesta/jp/download.html>）。実験中は保護メガネ、白衣を着用すること。廃液処理は教員、TAの指示に従う。

5. 考察

レポートを書く際には以下の点を考察せよ。

(1) 熱重量分析において観測される多段階の急激な重量減少について、それぞれが何に由来するものなのかを考察せよ。

(2) 粉末X線回折パターンの計算値と実測値について、異なっている部分があれば、それがなぜ生じているか考察せよ。

6. 参考文献

[1] 多孔性配位高分子(PCP)/有機金属構造体(MOF)の基礎

堀毛悟史、坂本裕俊、杉本雅行、福島知宏、岸田佳輔、梅山大樹、北川進
シグマーアルドリッヂ「材料科学の基礎」第7号

https://www.sigmaaldrich.com/content/dam/sigma-aldrich/docs/SAJ/Brochure/1/saj1480_mmb7.pdf

[2] 中井 泉、泉 富士夫、粉末X線解析の実際(第3版)、朝倉書店、2021。

[3] 近藤 精一、石川 達雄、安部 郁夫、吸着の科学 第3版、丸善出版、2020。

[4] S. Subramanian, M. J. Zaworotko. Porous Solids by Design: $[Zn(4,4'-bpy)_2(SiF_6)]_n \cdot xDMF$, a Single Framework Octahedral Coordination Polymer with Large Square Channels. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34*, 2127.

[5] S. -i. Noro, S. Kitagawa, M. Kondo, K. Seki. A New, Methane Adsorbent, Porous Coordination Polymer $[\{CuSiF_6(4,4'-bipyridine)_2\}_n]$. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 2081.

[6] S. D. Burd, S. Ma, J. A. Perman, B. J. Sikora, R. Q. Snurr, P. K. Thallapally, J. Tian, L. Wojtas, M. J. Zaworotko. Highly Selective Carbon Dioxide Uptake by $[Cu(bpy-n)_2(SiF_6)]$ (bpy-1 = 4,4'-Bipyridine; bpy-2 = 1,2-Bis(4-pyridyl)ethene). *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 3663.

[7] O. Shekhah, Y. Belmabkhout, Z. Chen, V. Guillerm, A. Cairns, K. Adil, M. Eddaoudi. Made-to-order metal-organic frameworks for trace carbon dioxide removal and air capture. *Nat. Commun.* **2014**, *5*, 4228.