

京都大学教育研究振興財団助成事業  
成 果 報 告 書

平成25年11月11日

公益財団法人京都大学教育研究振興財団

会 長 辻 井 昭 雄 様

所属部局・研究科 工学研究科化学工学専攻

職 名・学 年 講 師

氏 名 田 中 秀 樹

助 成 の 種 類	平成 25 年度 ・ 若手研究者在外研究支援 ・ 在外研究中期助成		
研 究 課 題 名	多孔性配位高分子における吸着誘起構造転移機構の解明		
受 入 機 関	エディンバラ大学 Institute for Materials and Processes, School of Engineering, The University of Edinburgh		
渡 航 期 間	平成25年 9月 1日 ～ 平成25年11月 1日		
成 果 の 概 要	タイトルは「成果の概要／報告者名」として、A4版2000字程度・和文で作成し、添付して下さい。「成果の概要」以外に添付する資料 <input checked="" type="checkbox"/> 無 <input type="checkbox"/> 有( )		
会 計 報 告	交付を受けた助成金額	500,000 円	
	使用した助成金額	500,000 円	
	返納すべき助成金額	0 円	
	助 成 金 の 使 途 内 訳	渡航費	206,540 円
		宿泊費	136,250 円
		現地交通費	33,210 円
日当		124,000 円	
当財団の助成について	(今回の助成に対する感想、今後の助成に望むこと等お書き下さい。助成事業の参考にさせていただきます。) この度はご支援頂きました事、厚く御礼申し上げます。経費負担証明書の発行等、貴財団による丁寧・迅速なご対応によりまして、非常にスムーズな渡英となりました。本在外研究では多くの現地研究者と意見交換を行うことができ、研究成果を論文としてまとめることができました。貴財団による在外研究助成は、我々研究者・大学院生にとりまして極めて有用であり、今後とも本事業をご継続されます事、切に願う次第です。		

H25 年 9 月 1 日－11 月 1 日の日程にて、Edinburgh 大学(英国)における在外研究「多孔性配位高分子における吸着誘起構造転移機構の解明」を実施した。また、Edinburgh 大学 Tina Düren 博士、Martin Sweatman 博士、Cambridge 大学 David Fairen-Jimenez 博士、Strathclyde 大学 Miguel Jorge 博士らとの意見交換を通じて本研究課題に関する論文をまとめ、近日中に投稿することを予定している。さらに、Edinburgh 大学および Strathclyde 大学において、「Adsorption-Induced Structural Transition of Metal Organic Frameworks: A Combined Experimental and Simulation Study」を題目とする招待講演を行った。

## 1. 研究の目的

多孔性配位高分子(PCP/MOF)は、その構造の多様性から新規吸着材料として期待されている。中でもソフトなフレームワーク構造を有するものは吸着誘起構造転移を示し、その構造転移現象の多様性や、フレームワークに対する機能性付与のための良好なデザイン性から、本新規材料は極めて広い分野から注目を集めている。しかし、その複雑な吸着誘起構造転移挙動のメカニズム解明は容易ではなく、その方法論も確立されていない。例えば、ある PCP と吸着分子の組み合わせによって生じる吸着誘起構造転移挙動の工学的応用可能性の探索を、全て吸着実験によって行なうことは極めて困難であり、その吸着誘起構造転移挙動の予測モデルの構築は、PCP 設計のためのツールとして必須であると言える。そのような要求に対して、本研究では、比較的シンプルな吸着誘起構造転移を示すと考えられる zeolitic imidazole framework -8 (ZIF-8)を対象とすることで、そのメカニズム解明のための手法(モデル化法)の開発・検証を可能とし、かつ、将来的に(コストのかかる実験を行わずして)分子シミュレーションのみによって PCP の新規機能性の探索を可能とすることを目的とした。

ZIF-8(図 1(a))は、二価の金属カチオン( $Zn^{2+}$ )と 2-メチルイミダゾールアニオン(リンカー)から構成され、その金属カチオンとリンカーとの強い結合力から熱的安定性が極めて高く、様々な分野への応用(ガス貯蔵・分離、ガスセンサー、触媒担体等)が期待されている。この ZIF-8 は sodalite 型の骨格構造を持ち、直径 0.31 nm と極めて小さな細孔入口(ウィンドウ)を有しているが、そのウィンドウサイズよりも大きな分子を吸着することが観測されているこ

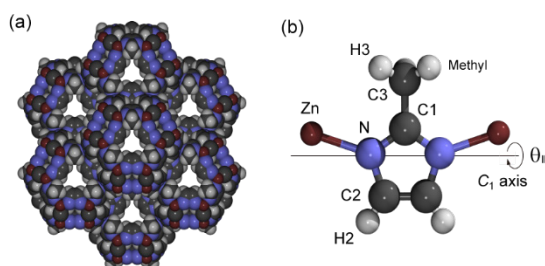


図 1 (a) ZIF-8 の結晶構造 ( $2 \times 2 \times 2$  unit cells)  
(b) 2-メチルイミダゾールアニオンの回転軸

とから、リンカーが一定の角度で回転することにより、そのウィンドウサイズが拡大するものと考えられている。事実、最近の高圧液体中における ZIF-8 の *in situ* X 線回折測定 (*Angew. Chem., Int. Ed.* **48**, 7087 (2009)) によって、実際にリンカーが回転していることが報告されている他、そのリンカーの回転が、分子吸着に伴う、ZIF-8 フレームワークの吸着誘起構造転移によるものであることが、分子シミュレーション (*J. Am. Chem. Soc.* **133**, 8900 (2011)) によって明らかとされている。このリンカーの回転による吸着誘起構造転移現象は、その後、種々の吸着分子によっても実験的に確認され、かつ、吸着分子種に非常に敏感であることが報告されている。しかし、現在までのところ、その吸着誘起構造転移のメカニズムは明らかとされていないことから、今回の在外研究ではその解明を試みた。

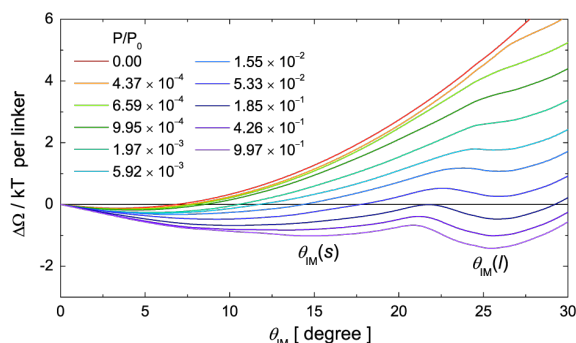


図 2 Ar-ZIF-8 系の自由エネルギー変化 $\Delta\Omega$ の $\theta_{IM}$ および圧力依存性 (87 K)

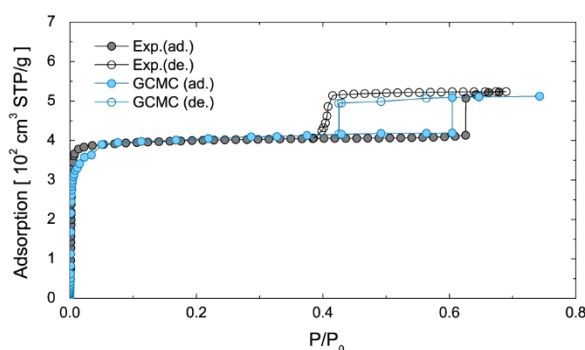


図 3 GCMC シミュレーションおよび実験による ZIF-8 への Ar 吸着等温線の比較 (91 K)

## 2. 研究の成果

$\theta_{IM} = 0^\circ - 30^\circ$  (図 1 (b) 参照) の範囲でリンカーを回転させた種々の ZIF-8 モデルを構築し、グランドカノニカルモンテカルロ (GCMC) 法によってその Ar 吸着等温線を計算した。分子間相互作用には Lennard-Jones (LJ) ポテンシャルを仮定し (Ar-Ar :  $\sigma_{FF} = 0.34$  nm,  $\epsilon_{FF} / k = 119.8$  K, Ar-ZIF-8 : universal force field (UFF)), ZIF-8 骨格のポテンシャルは、LJ ポテンシャル (UFF), クーロンポテンシャル,  $Zn^{2+}$  まわりの配位結合に関するねじれ角等の結合性ポテンシャルの総和で表されるものとした。ZIF-8 の atomic charge および結合性ポテンシャルの力の定数は密度汎関数理論 (DFT) 法によって計算した。ただし、汎用的な force field である UFF はポテンシャルを過大評価する傾向にあり、また、DFT 計算では分散力が適切に考慮されないという問題がある。そこで、GCMC 法と実験による Ar 吸着等温線 (87 K) とを比較することで、そのポテンシャルパラメーターの精密化を行なった。

GCMC 法によって得られた種々の  $\theta_{IM}$  における Ar 吸着等温線 (87 K) の熱力学的積分により、系の自由エネルギー変化 $\Delta\Omega$ の $\theta_{IM}$ および圧力依存性 (図 2) を求めたところ、Ar ガス圧力の増加に伴って、 $\Delta\Omega$ には 2 つの極小値 ( $\theta_{IM} = \theta_{IM}(s)$ ,  $\theta_{IM}(l)$ ) が生じることが分かった。つまり、圧力増加に伴ってリンカーは活性化過程を経ずに  $\theta_{IM}(s)$  まで回転し、 $\theta_{IM}(s)$  から  $\theta_{IM}(l)$  までの経路上に存在するエネルギー障壁  $E_A$  と、系のエネルギー揺らぎ  $E_{FL}$  が等

しくなる時(圧力  $P_{ad}$ ), リンカーが  $\theta_{IM}(l)$  まで回転する吸着誘起構造転移を生じるということが明らかとなった。また, 実験結果(Ar 吸着等温線(87 K))とシミュレーション結果との比較を行なうことで  $E_{FL} = 0.5 kT$ /リンカーが得られ, 吸着過程におけるリンカーの回転構造転移( $\theta_{IM}(s) \rightarrow \theta_{IM}(l)$ )は自発的構造転移であることが分かった。一方, 脱着過程では  $\theta_{IM}(l)$  と  $\theta_{IM}(s)$  における  $\Delta\Omega$  が等しくなる圧力  $P_{de} (< P_{ad})$  においてリンカーの回転( $\theta_{IM}(l) \rightarrow \theta_{IM}(s)$ )が誘起される平衡構造転移を生じることが明らかとなった。これは, 脱着過程における吸着分子数が吸着過程よりも大きいため, 系のエネルギー揺らぎ  $E_{FL}$  が圧力  $P_{de}$  におけるエネルギー障壁  $E_A = 0.6 kT$ /リンカーよりも大きくなるためと理解できる。

以上の知見をもとに, 温度 79 K, 83 K, 91 K における ZIF-8 の Ar 吸着誘起構造転移挙動を GCMC 法+自由エネルギー解析によって予測したところ, 実験結果を良好に再現することができ(図 3), 本研究における吸着誘起構造転移モデルの妥当性を確認することができた。