

多孔性配位高分子の吸着誘起構造転移

Adsorption-induced structural transition of porous coordination polymer

工学研究科化学工学専攻界面制御工学分野 田中 秀樹

【背景と目的】

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[1]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によって明らかとされている[2]。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。

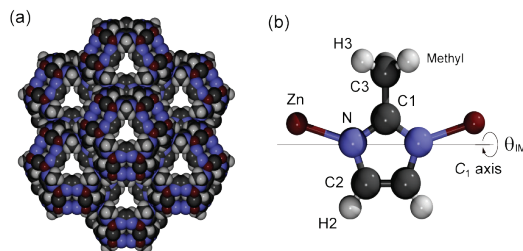


図 1 (a) ZIF-8 の結晶構造(2×2×2 unit cells)
(b) 2-メチルイミダゾールアニオンの回転軸

【結果・考察】

$\theta_{IM} = 0^\circ - 30^\circ$ (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 骨のポテンシャルは、LJ ポテンシャル(UFF)、クーロンポテン

シヤル, 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 (GGA/PBE/DNP, DMol³)。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 θ_{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 θ_{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に, 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。

【発表論文】

H. Tanaka et al., *J. Phys. Chem. C*, submitted.

【参考論文】

[1] *Angew. Chem., Int. Ed.* **48**, 7087 (2009).

[2] *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 8900 (2011).

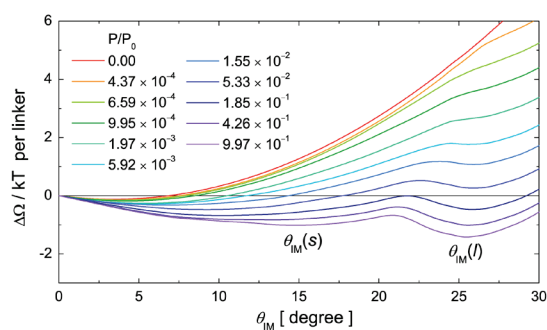


図 2 Ar-ZIF-8 系の自由エネルギー変化 $\Delta\Omega$ の θ_{IM} および圧力依存性 (87 K)

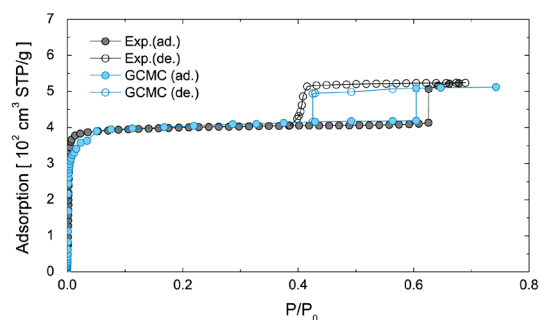


図 3 GCMC シミュレーションおよび実験による ZIF-8 への Ar 吸着等温線の比較 (91 K)