

多能性細孔物質の深化

Development of multifunctional porous materials

京都大学 高等研究院 物質－細胞統合システム拠点 北川グループ

大竹研一

研究成果概要

多孔性物質は古代エジプトの時代(活性炭)から現代まで(ゼオライトなど)に至る長きにわたって人類の生活に不可欠なものとして利用されてきた。もし、活性炭やゼオライトが担ってきた貯蔵、分離、変換などの機能について、それらを凌駕する、もしくは全く新しい機能を有する多孔性物質が創製されれば、人類の生活に革新的な変化をもたらす事が期待される。そのためには、微少空間を持つ物質の合成、構造、性質についての新しいサイエンスの開拓が必要である。我々は、有機配位子と金属イオンが自己組織化プロセスによって組み上がる結晶性の多孔体である、多孔性配位高分子(Porous Coordination Polymer:PCP)を基盤として、多様な機能空間のデザインを試み、新現象・新機能の探索を行ってきた。PCP はその骨格構造に均一な細孔(直径数 Å～数 nm)を有し、そこへ様々な気体分子を吸着させ取り込むことができる。さらに、一部の PCP は、ガス吸着に伴い結晶格子が変形する“フレキシブル”な挙動を見せる。この結晶格子の変形はガス種選択的に起こり、通常、ある一定のガス圧力以上になると急激に格子が変形(開孔)し吸着が起こる。この現象は「ゲート型吸着」と呼ばれている。

既にあらゆる種類の PCP が開発され、多様なガ斯特異的ゲート吸着が報告されているが、そのメカニズムはそれぞれ異なる。種々のゲート型吸着メカニズムを理解するためには、格子変形に伴うエネルギー(格子変形エネルギー)と、ガス吸着による安定化エネルギー(吸着エネルギー)の両者を考慮する必要がある。本研究では、京都大学化学研究所スーパーコンピュータシステムを利用し、PCP の結晶構造を基にしてガス分子の吸着サイトを予測し、ゲート開閉前後のエネルギー変化とガス吸着エネルギーの計算を行った。

ゲート型吸着を示す PCP について、Material Studio の DMol<sup>3</sup> パッケージを用いた密度汎関数法(LDA, VWN)による構造最適化、続いて Adsorption Locator パッケージを用いた Simulated-Annealing 法によるガス吸着サイトのモンテカルロ探索を行った。PCP の細孔中の Van der Waals 相互作用は、Lennard-Jones (LJ) potential を用いて計算を用いた。得られたガス吸着状態の構造を基に、一点計算(GGA, PBE)によりエネルギーを求め、PCP の格子変形エネルギーと吸着エネルギーの関係を明らかにすることで、ゲート型吸着の起源について解明した。こうした知見は、PCP への選択的吸脱着を利用した将来のガス分離技術開発のための有用な知見となる。

発表論文(謝辞なし)

Mickaele Bonneau, Kuniyisa Sugimoto, Ken-ichi Otake, Yukiko Tsuji, Nanae Shimanaka, Christophe Lavenn, Susumu Kitagawa

"Guest-selective gate-opening by pore engineering of two-dimensional Kagomè lattice porous coordination polymers"

*Natural Science*, 2021, 1, e10020.

Yifan Gu, Jia-Jia Zheng, Ken-ichi Otake, Mohana Shivanna, Shigeyoshi Sakaki, Haruka

Yoshino, Masaaki Ohba, Shogo Kawaguchi, Ying Wang, Fengting Li, Susumu Kitagawa

"Host-Guest Interaction Modulation in Porous Coordination Polymers for Inverse Selective CO<sub>2</sub>/C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> Separation"

*Angew. Chem. Int. Ed.* 2021, 60, 11588-11694