

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

京都大学大学院 工学研究科化学工学専攻 界面制御工学分野 田中 秀樹

多孔性錯体 (PCP) の中には、そのフレームワーク構造の柔軟性ゆえに、あるガス圧において構造転移を伴うステップ状の吸着等温線を示すものが存在する。この挙動はゲート吸着と呼ばれ、僅かな圧力変化によって大きな吸着量変化が得られることから、ガス分離・貯蔵プロセスのための新規吸着材料として期待されている。本研究では、そのフレームワーク構造とゲート吸着挙動との相関を解明すること、また、所望のゲート吸着特性を有する PCP の設計指針を提示することを目的とし、積層型 PCP の一種である Cubpp ($[\text{Cu}(\text{BF}_4)_2(1,3\text{-bis}(4\text{-pyridyl})\text{propane})_2]_n$) への CO_2 ゲート吸着を対象とする自由エネルギー解析を行った。

In situ X 線構造解析により決定された、ゲート吸着前後の Cubpp のフレームワーク構造を用いた DFT-D 計算を実施することで、ポテンシャルエネルギー変化 (内部エネルギー変化 ΔU^{host} として近似) を計算した。また、各フレームワーク構造を用いた grand canonical Monte Carlo (GCMC) シミュレーションによって、 CO_2 の仮想吸着等温線 N^{guest} を求めた。ここで、 CO_2 の force field には LJ12-6 およびクーロンポテンシャルを仮定し、Cubpp については、吸着実験との比較により精密化した UFF $\{\sigma_{\text{UFF},j}\}$, $\{0.58\epsilon_{\text{UFF},j}\}$ (j : 原子種) と、DFT 計算 (GGA-PBE/DNP) より求めた部分電荷 $\{q_j\}$ を用いた。

DFT-D 計算により、 $\Delta U^{\text{host}} = 5.87 \text{ kJ/mol-MU}$ [MU: monomer unit] を得た。また、温度 268–278 K における GCMC シミュレーションから得られた各 N^{guest} を積分し、実験によって求められたゲート吸着圧において、系の自由エネルギーがゼロとなる Cubpp フレームワークのヘルムホルツ自由エネルギー変化 ΔF^{host} を算出した。さらに、各温度における ΔF^{host} に対して ΔU^{host} を切片とする直線をフィッティングし、その傾きからフレームワークのエントロピー変化 $\Delta S^{\text{host}} = 16.1 \text{ J}\cdot\text{mol-MU}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ を決定した。ここで、Cubpp への CO_2 ゲート吸着では、その吸着量が飽和吸着量の約 40% に過ぎないことから、Cubpp のモノマーが連なる結晶構造の中で、モノマーと CO_2 分子間の相互作用の有無に関する配置のエントロピーが生じるものと考えられる。そこで、ボルツマンの公式によって、ゲート吸着前後の配置のエントロピー差を推算したところ、 $6.2 \text{ J}\cdot\text{mol-MU}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ となり、 ΔS^{host} の約 40% を占める有意量であることが分かった。そして、これより熱振動に起因するエントロピー変化量を求めると ($16.1 - 6.2 = 9.9 \text{ J}\cdot\text{mol-MU}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) となった。以上の結果は、ゲート吸着におけるホストフレームワークの ΔS^{host} は、種々の要素により発生し、ゲート吸着挙動を制御するにあたって、重要な因子となるべきことを示唆するものである。