



関西学院大学
KWANSEI GAKUIN UNIVERSITY



東京農工大学



2020年7月10日

マイクロ流路を利用して、多孔性材料の生成メカニズムを解明 -結晶生成における各配位子の役割解明-

報道各位

関西学院大学
東京農工大学
高輝度光科学研究センター
科学技術振興機構

関西学院大学の田中陽子氏、田中大輔准教授らと、東京農工大学の川野竜司准教授ら、高輝度光科学研究センター（JASRI）の本間徹生主幹研究員、京都大学の高谷光准教授、甲南大学の鶴岡孝章准教授の研究グループは、マイクロ流路^{注1}を利用して金属-有機構造体（MOF）の生成メカニズムを解明することに成功しました。

活性炭やゼオライトなどの材料は、分子を取り込むことが可能な多数の小さな穴があることから、多孔性材料と呼ばれ、脱水や脱臭など身の回りに使われています。近年、金属イオンと架橋配位子^{注2}から構成される MOF と呼ばれる多孔性材料が活発に研究されています。MOF は金属と架橋配位子の組み合わせによって、目的に応じた構造を自由に設計できることから、その他の多孔性材料と同じように、吸着材、触媒、電池の電極材料など幅広い分野への応用が期待されています。

本研究グループは今回、2種類の配位子と1種類の金属から構成されるピラードレイヤー型 MOF の生成メカニズムを、マイクロ流路を用いた合成と測定から解明しました。特に、大型放射光施設 SPring-8^{注3}の高輝度 X 線による X 線吸収微細構造 (XAFS)^{注4}とマイクロ流路を組み合わせた測定手法を新しく開発したことによって、これまでに評価することができなかった反応のごく初期の状態を評価することに成功しました。

種々の実験から、結晶生成過程が3段階で進行すること、また原料に使われる2種類の配位子はそれぞれ結晶生成を促進、抑制するという、相反する働きを有していることも解明されました。これらの知見は、新たな多孔性材料などの結晶性分子材料開発の指針になると期待されます。

本研究成果は、総合化学誌「Chemistry - A European Journal」の Inside Cover に選定され、7月11日（日本時間）にオンライン版に掲載されました。総合化学誌「Chemistry - A European Journal」は7月22日（日本時間）に出版となります。

《ポイント》

- ・マイクロ流路を含む測定法を新たに開発し、多成分系 MOF の核生成過程が多段階で進行することを解明しました。
- ・複数種の成分が存在する反応溶液中で、2種類の配位子がそれぞれ結晶生成を促進、抑制する働きがあることがわかりました。
- ・自在な構造設計が可能な MOF を効率的に合成するための合成条件検討の役に立つと考えられます。

《研究の背景と経緯》

脱水、脱臭などの役に立つ活性炭、シリカゲルなどの多孔性材料に並び、新しい多孔性材料として金属有機構造体(Metal-Organic Framework : MOF)が近年、活発に研究されています。金属と架橋配位子の組み合わせによって、応用に合わせた構造を作ることのできる設計自由度の高さが他の多孔性材料にはない MOF の特徴であり、気体の貯蔵、分離だけではなく、触媒や電池など幅広い分野への応用も期待されています。近年、MOF の構造に多様性を持たせるために、金属と配位子を複数種(3種類以上)含む多成分系 MOF の合成が活発に行われています。しかし、複雑な組成を持つ多成分系 MOF が、どのようにして均一な細孔構造を形成するかに関する知見はほとんどありませんでした。MOF の構造が決まる反応の初期段階は核生成過程^{注5}と呼ばれますが、この核生成過程のメカニズムを解明することができれば、どのように MOF のフレームワークが形成されるかを明らかにすることが可能となり、さらにそれによって望みの細孔構造を持った MOF を自在に合成することが可能になると考えました。

これまで MOF の核生成過程のメカニズムについて世界中で多くの研究がなされてきましたが、多成分系 MOF の核生成過程については未解明な部分が多く、特に、複数の原料を混ぜたときに、それぞれがどのような役割で働き、結晶化するか、という点についてはほとんど明らかになっていませんでした。

《研究成果》

田中准教授と川野准教授の研究チームは、マイクロ流路を用いて、多成分系 MOF の一つであるピラードレイヤー型の CPL-1 ($\text{Cu}_2(\text{pzdc})_2\text{pyz}$ (pzdc : ピラジンジカルボン酸、pyz : ピラジン)) と CPL-2 ($\text{Cu}_2(\text{pzdc})_2\text{bpy}$ (bpy : ビピリジン)) を合成しました(図1)。マイクロ流路の角度や溶液を流す速度を変え、様々な条件で合成したところ、混合条件が結晶生成速度に影響を及ぼすことを明らかにしました。一般的には、素早く混合すると反応が促進されるため、核生成速度が速くなると考えられていますが、CPL-2 の場合、流速が速い条件や、溶液の衝突角が急な流路を用いる場合など、素早く混合する条件では、逆に核生成速度が遅いことが明らかとなり、CPL-2 は一般的な核生成とは異なる非古典的核生成過程^{注6}で生成することが示唆されました。また、二種類の配位子(pzdc と pyz もしくは bpy)を異なる順番で混ぜても、結晶が析出する速度が変わることがわかりました。このことから、二種類の配位子が核生成において異なる働きを持つ、つまり pzdc は核生成を促進する、pyz もしくは bpy は核生成を抑制する働きがあることが示唆されました(図2)。

さらに、マイクロ流路中での結晶生成メカニズムの解明を試み、新たな測定法を開発しました。SPring-8 の本間徹生主幹研究員と京都大学の高谷光准教授との共同研究により、SPring-8 の産業利用 II ビームライン(BL14B2)で、X線吸収微細構造(XAFS)とマイクロ流路を組み合わせたフロー-XAFS 測定法を開発しました(図3)。この手法では、反応開始直後に対応する、溶液の混合直後の様子を定常的に評価することが可能になります。測定の結果、原料から最終生成物とは異なる中間体が生成することが判明し、CPL-1/2 は反応中に中間体の形成を経て生成する多段階核生成によって生成することが解明されました(図4)。

《今後の期待》

MOF は金属と配位子の組み合わせによって、様々な構造を作ることができるため、ターゲットとなる物質に合わせて、貯蔵、分離、触媒など幅広い分野に応用できる可能性があります。少しの反応条件の差で異なる構造の MOF が生成し、目的物の合成条件探索に膨大な労力がかかるという問題点がありました。本研究で

解明された MOF の核生成過程の知見によって、結晶化のメカニズムに基づいた反応条件の検討が可能になり、より優れた特性を有する MOF の開発を効率良く進めることができるようになると考えられます。

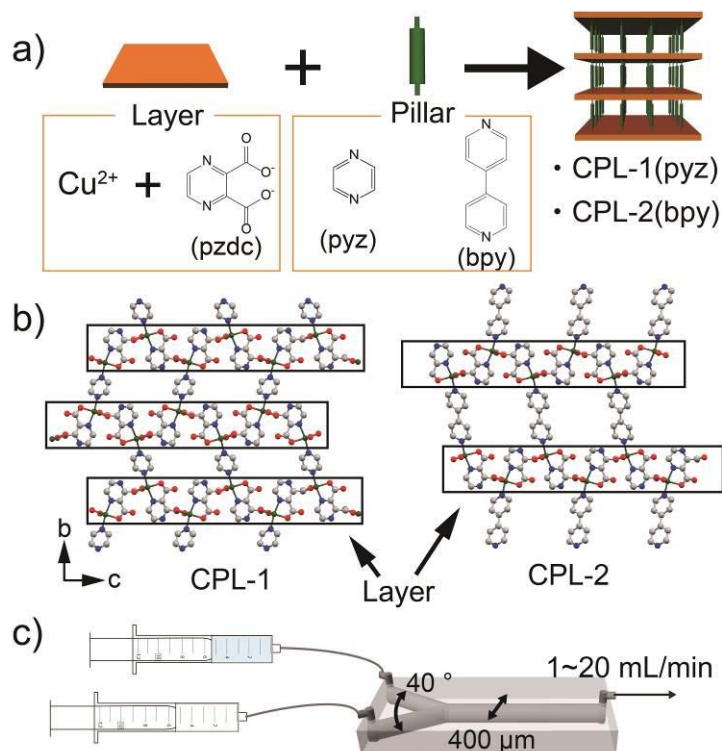


図 1. CPL-1,2 の構造とマイクロ流路

a) CPL-1,2 の構造の概略図。Cu²⁺イオンと pzdc がレイヤー（層）を形成し、レイヤー間を pyz もしくは bpy がピラー（柱）として架橋することで、ピラードレイヤー構造が構成されます。b) CPL-1, 2 の結晶構造。c) 流路合成の概略図。

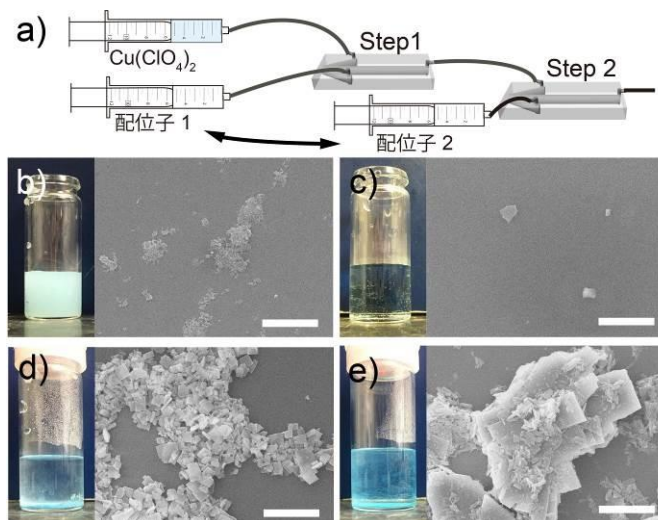


図 2. マイクロ流路を利用した精密合成

a) 配位子を混合する順番を変えた実験の概略図。二つのマイクロ流路を連結して多段階反応を行い、過塩素酸銅水溶液に対し、2種類の配位子を段階的に反応させました。CPL-1 合成において、step1 で pzdc を、step2 で pyz を混合した場合の b) 10 秒後、d) 24 時間後の溶液と結晶の様子。逆の順番で混合した場合の c) 10 秒後、e) 24 時間後の溶液と結晶の様子。配位子の混合順によって結晶の析出する速度と結晶サイズが異なることから、配位子によって結晶生成における役割が異なると考えました。スケールバー：20 μ m

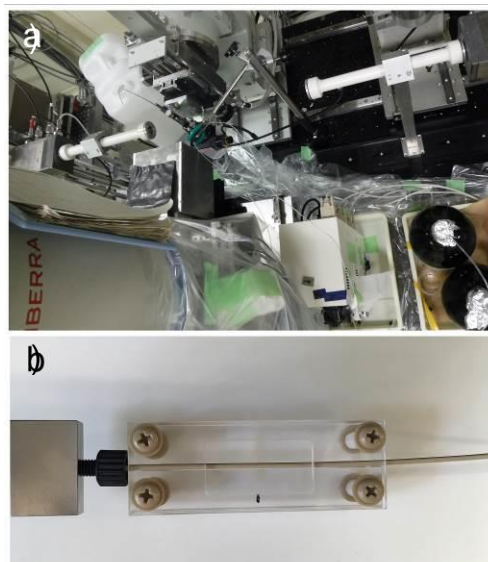


図3. 開発した XAFS 測定用フロー測定装置

a) セットアップ全体の写真。b) 測定部の写真。マイクロ流路（左、銀色）の出口から X 線を透過する PEEK チューブ（茶色）が接続されており、混合直後の溶液に X 線を照射することで、溶液の状態を直接観測することができます。

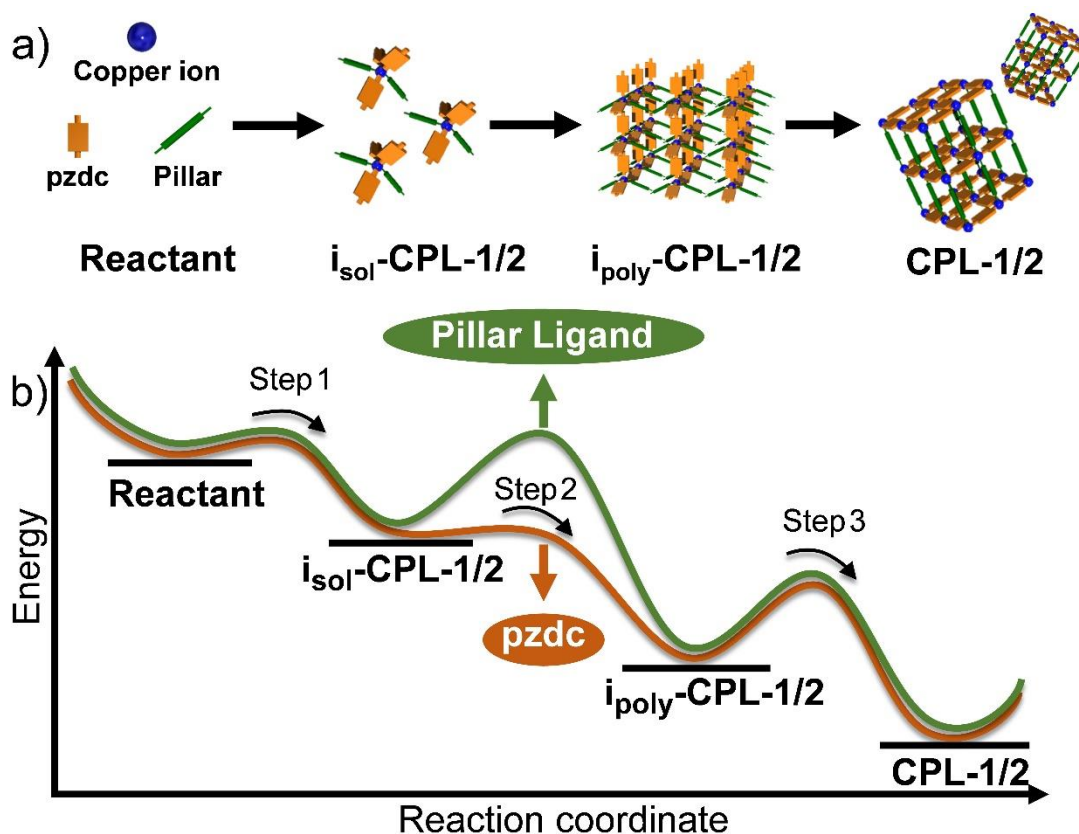


図4. 提案する結晶生成メカニズム

a) i_{sol} -CPL-1/2 と i_{poly} -CPL-1/2 という二種類の間体を含む 3 段階の結晶生成過程を経て、結晶が生成すると考えられます。b) 反応中のエネルギー変化を表した図。pyz や bpy などのピラー配位子 (pyz, bpy) の存在は step2 (i_{sol} -CPL-1/2 から i_{poly} -CPL-1/2 への変化) を抑制し (活性化障壁を上げる)、pzdc の存在は促進する (活性化障壁を下げる) ということがわかりました。

《研究助成》

本研究は、JST 戦略的創造研究推進事業さきがけ（JPMJPR17NA）公益財団法人戸部真紀財団の支援により行われました。

《論文タイトル》

Competing Roles of Two Kinds of Ligand during Nonclassical Crystallization of Pillared-Layer Metal-Organic Frameworks Elucidated Using Microfluidic Systems

（和訳：マイクロ流路によって解明されたピラードレイヤー型金属有機構造体の非古典的結晶生成過程における二種類の配位子の競合する役割）

《著者》

Yoko Tanaka, Yu Kitamura, Ryuji Kawano, Kan Shoji, Moe Hiratani, Tetsuo Honma, Hikaru Takaya, Hirofumi Yoshikawa, Takaaki Tsuruoka, Daisuke Tanaka

《論文 URL》

<https://chemistry-europe.onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/chem.202001438>

[用語解説]

注1 マイクロ流路

マイクロメートルオーダー程度の微小空間で溶液を混合するためのデバイス。大容量の反応容器で合成を行う場合、熱や濃度むらなどが容器内に発生し、それが原因で不純物の生成につながる場合もあります。マイクロ流路を用いて反応を行うことで、均一に瞬時に溶液を混合することが可能になるため、反応の効率化が見込まれています。

注2 架橋配位子

金属と金属の橋掛けをする働きを有し、金属イオンと2か所以上結合を形成する有機分子の総称。

注3 大型放射光施設 SPring-8

兵庫県の播磨科学公園都市にある世界最高性能の放射光を生み出す理化学研究所の施設で、利用者支援等は高輝度光科学研究センター（JASRI）が行っています。SPring-8 の名前は Super Photon ring-8 GeV（ギガ電子ボルト）に由来します。放射光とは、電子を光とほぼ等しい速度まで加速し、電磁石によって進行方向を曲げた時に発生する、指向性が高く強力な電磁波のことです。SPring-8 では、この放射光を用いて、ナノテクノロジーやバイオテクノロジー、産業利用まで幅広い研究が行われています。

注4 X線吸収微細構造(XAFS)

X線を物質に照射し、吸収量から構造を決定する方法。元素や構造によって、X線の吸収量や吸収するエネルギーが異なるので、分子の構造を決めることができます。

注5 核生成過程

結晶生成過程（結晶が生成する過程）のごく初期過程のこと。結晶生成過程は一般的に核生成過程と結晶生成過程の二段階で進行します。核生成過程では溶液中に微小な粒子である核が生成し、結晶成長過程ではその核を中心として、溶液中の反応物と反応し結晶に成長します。

注6 非古典的結晶生成過程

古典的結晶生成は中間体を生成せずに、原料から一段階で最終生成物の結晶が生成する過程に対して、非古典的結晶生成は、原料とも最終生成物とも異なる構造を有する中間体が生成し、二段階以上で結晶が生成する過程を言います。

《問い合わせ先》

■関西学院広報室

TEL 0798-54-6017

■東京農工大学企画課広報係

TEL 042-367-5930

E-mail koho2@cc.tuat.ac.jp

■メカニズムについて

関西学院大学 理工学部 化学科

田中 大輔

■SPRING-8/SACLA について

公益財団法人高輝度光科学研究センター 利用推進部 普及情報課

TEL : 0791-58-2785 FAX : 0791-58-2786

E-mail : kouhou@spring8.or.jp

■JST の事業について

科学技術振興機構 戦略研究推進部 ICT グループ

Email : presto@jst.go.jp

TEL : 03-3512-3525 FAX : 03-3222-2066

科学技術振興機構 広報課

Email : jstkoho@jst.go.jp

TEL : 03-5214-8404 FAX : 03-5214-8432