

アモルファス状態を有するシアノ架橋型配位高分子の局所構造解析 –中心金属に依存した ゲスト吸着特性の機構解明に成功しました！

■論文情報■

タイトル: Coordination Geometry Changes in Amorphous Cyanide-Bridged Metal–Organic Frameworks upon Water Adsorption

著者: 芳野遼、山神光平、和達大樹、山岸弘奈、瀬戸山寛之、下田さゆり、三島章雄、Benjamin Le Ouay、大谷亮、大場正昭

雑誌: Inorganic Chemistry

公開年月日: 2021年2月16日

<https://dx.doi.org/10.1021/acs.inorgchem.0c03742>

■課題情報■

課題番号: 1810095F

実施課題名: 硬 X 線内殻吸収分光を用いたアモルファス多孔性配位高分子の局所構造観測

BL 番号: BL11

課題番号: 1901141F

実施課題名: ゲスト応答の物性変化を示す多孔性金属錯体の粉末 X 線回折測定および構造決定

BL 番号: BL15

■概要■

金属イオンと有機配位子から構成される多孔性配位高分子 (MOF) は、柔軟な骨格構造や修飾可能な規則的細孔など従来の多孔性材料にはない特徴を有する。近年では、特異な物性を示すアモルファス状態の MOF に関する機能評価も行われるようになってきたが、結晶性の化合物と比較した場合、アモルファス MOF の構造評価は困難であり、構造と機能の相関を検討する際に障壁となる。そこで本研究では、シアノ架橋を有するアモルファス MOF $\{M^{\text{II}}[\text{Ni}(\text{CN})_4]\}$ (M_{Ni}; M = Co, Mn, Fe) を系統的に合成し、これらの局所的対称性を *L*-, *K*-edge XAFS から検討することで、局所構造とゲスト吸着特性の相関関係を明らかにすることを目的とした。

298 K における水蒸気吸着測定より、M_{Ni} の水吸着特性は 3d 金属イオン (M^{II}) に依存して変化し、水吸着の過程でアモルファス–結晶転移を示すことが分かった (Fig.1)。M_{Ni} の吸着特性は M^{II} サイトの配位環境に強く依存することが推測されたが、脱溶媒によってアモルファス化する M_{Ni} の構造を X 線回折測定で明らかにすることは極めて困難である。そこで、*L*_{2,3} 端吸収端軟 X 線吸収分光 (XAS)、*K* 端 X 線吸収近傍微細構造 (XANES)、X 線吸収広域微細構造 (EXAFS)、さらに真空雰囲気下での *in situ* 磁気測定を通し、M^{II} サイトの「局所構造」を詳細に調査することで M_{Ni} のゲスト吸着特性と局所的対称性の相関を考察した。その結果、M = Mn, Fe, Co では脱溶媒によって八面体型構造から四面体型構造に変化することが分かった (Fig.2)。さらに、四面体型構造の M_{Ni} における M^{II}-N 間の結合距離は Mn > Fe > Co の関係となっており、この微小な差が吸着特性に大きな影響を与えることを見出した (Fig.3)。

以上より、厳密な構造評価が困難なアモルファス状態の配位高分子においても、放射光を用いた X 線吸収分光法によって局所的な配位環境 (対称性、結合長) を詳細に調査することで、ゲスト吸着メカニズムの解明に成功した。

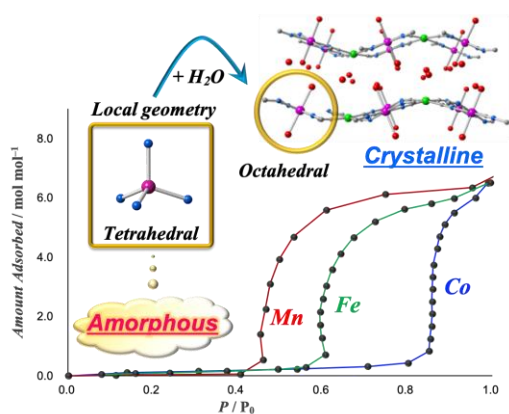


Fig. 1

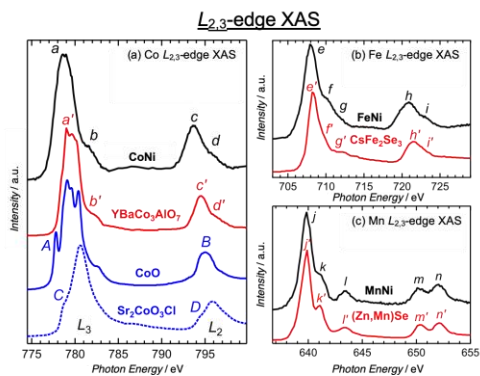


Fig. 2

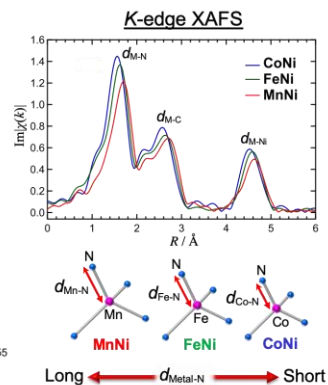


Fig. 3

Fig.1 MnNi の水吸着特性

Fig.2 MnNi の $L_{2,3}$ 端吸収端軟 X 線吸収分光 (XAS)

Fig.3 MnNi の K 端 X 線吸収近傍微細構造 (XANES) および X 線吸収広域微細構造 (EXAFS)

■問い合わせ■

国立大学法人 九州大学理学研究院化学部門
大場 正昭 ohba@chem.kyushu-univ.jp

国立大学法人 九州大学大学院理学府化学専攻
日本学術振興会特別研究員
芳野 遼 yoshino@chem.kyushu-univ.jp