

マイクロ流路を用いた金属有機構造体(MOF)合成における 結晶成長機構の解明

Elucidation of Crystal Growth Mechanism of Metal Organic Frameworks (MOFs) in Micro Flow Reactor

田中 陽子^a, 高谷 光^b, 本間 徹生^c, 吉川 浩史^a, 梅澤 成之^d, 田中 大輔^a
Yoko Tanaka^a, Hikaru Takaya^b, Tetsuo Honma^c, Hirohumi Yoshikawa^a, Umezawa Shigeyuki,
Daisuke Tanaka^a

^a関西学院大学, ^b京都大学, ^cJASRI, 星和電機株式会社^d

^aKwansei Gakuin University, ^bKyoto University, ^cJASRI, ^dSeiwa Electric MFG. C., LTD

マイクロ流路と XAFS 測定を組み合わせた測定手法を用いて、反応中の配位構造の変化から MOF の結晶生成過程を解明することを目的とした。今回の測定では、これまでに確立した手法を利用し、Zn を含む MOF の核生成過程の解明を試みた。前回の測定と比較して、結晶析出速度が遅い化合物を選択したこと、フランジヤーポンプを利用することで大量の溶液の送液が可能になったことから、精度の良いスペクトルが得られることを期待した。測定の結果、これまでのフロー測定で得られたスペクトルより、比較的 S/N 比の良いスペクトルが得られた。

キーワード： Metal-Organic Frameworks (MOFs)、結晶生成過程、マイクロ流路、XANES

背景と研究目的：

Metal-Organic Framework (MOF) は金属イオンと架橋配位子から構成される 3 次元のフレームワークであり、均一なナノメートルオーダーの細孔が存在することから気体を吸着する性質があり、ガス貯蔵や分離などへの応用が期待されている化合物である^[1]。このような化合物の合成において、生成物の構造を予測して反応条件を検討することはいまだに難しい。そこで反応物の自己組織化の過程を解明することで、新規化合物合成の知見となると考え、我々は XAFS 測定を利用して配位構造の変化から、核生成過程のメカニズムを解明することを試みてきた。

核生成過程は素早く進行し通常の合成法では評価が困難であるため、これまでに混合過程を精密に制御できるマイクロ流路と XAFS 測定を組み合わせた手法を開発してきた。その結果、定常的に混合直後の反応溶液を観測することが可能となった。これまでは銅を中心金属とした二種類の配位子から構成される多成分 MOF (CPL) の核生成過程の解明を試みてきたが、結晶析出速度が速いことから、核生成段階が短く、測定が困難で精度の良いスペクトルを得ることが困難であった。今回はこの測定手法の汎用性を評価するためにも、対象の化合物として比較的結晶析出速度が遅い多成分 MOF $Zn_2(bdc)_2dabco$ (JAST : bdc=1,4-ベンゼンジカルボンカルボン酸、dabco=1,4-ジアザビシクロ[2.2.2]オクタン)^[2](図 1)を選択することと、大量の送液が可能なフランジヤーポンプを利用した長時間測定によって精度の高いスペクトルが得られることを期待し、測定を行った。

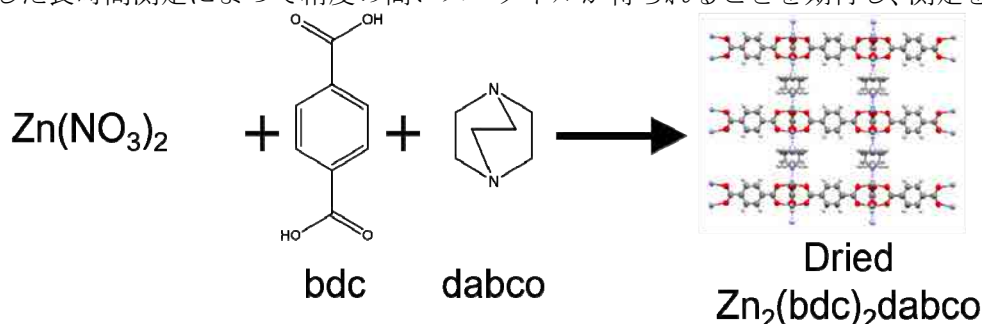


図 1. JAST の構造 (赤 酸素、灰色 炭素、紫 亜鉛)

実験：

Zn-K edge において XAFS 測定を行った。測定した試料と測定法、検出法を以下に示す(表 1)。

表 1. 測定サンプル

検出法	測定法	サンプル名	詳細な条件(濃度は亜鉛溶液の濃度)
透過	ペレット	Zn ₂ (bdc) ₂ dabco (JAST)結晶のペレット	
蛍光	溶液	Zn(NO ₃) ₂ の DMF 溶液	25 mM
蛍光	フロー測定	Zn ₂ (bdc) ₂ dabco の反応溶液	12.5, 25, 50 mM

測定法の詳細は以下のとおりである。

*溶液

シリンジを用いて溶液を流路で混合し、フローセル内に流し込み、ループ測定を行った。

*フロー測定

反応開始直後の溶液の測定を行うために、マイクロフロー合成と同様に装置をハッチ内に設置し、流路から出てきた溶液がフローセルを通過して、廃液ビーカーに流れるような装置を組んだ(図 2)。各成分の溶液を 3 種類調整し(Zn(NO₃)₂ のメタノール溶液、bdc, dabco の DMF 溶液)、二段階で混合を行った。反応溶液の測定は、結晶析出速度を遅くするために希薄溶液を用いた。そのため、蛍光法で測定を行った。前回からの変更点として、流す溶液量を増やすために、溶液を充填する容器を 50 mL のシリンジからフランジャーポンプに変更し、2L のガロンから溶液を分取することで大量送液が可能になり、前回よりも長い時間測定を行うことに成功した。ハッチ外より遠隔操作を行い測定開始とともに、溶液が流れるようにした。

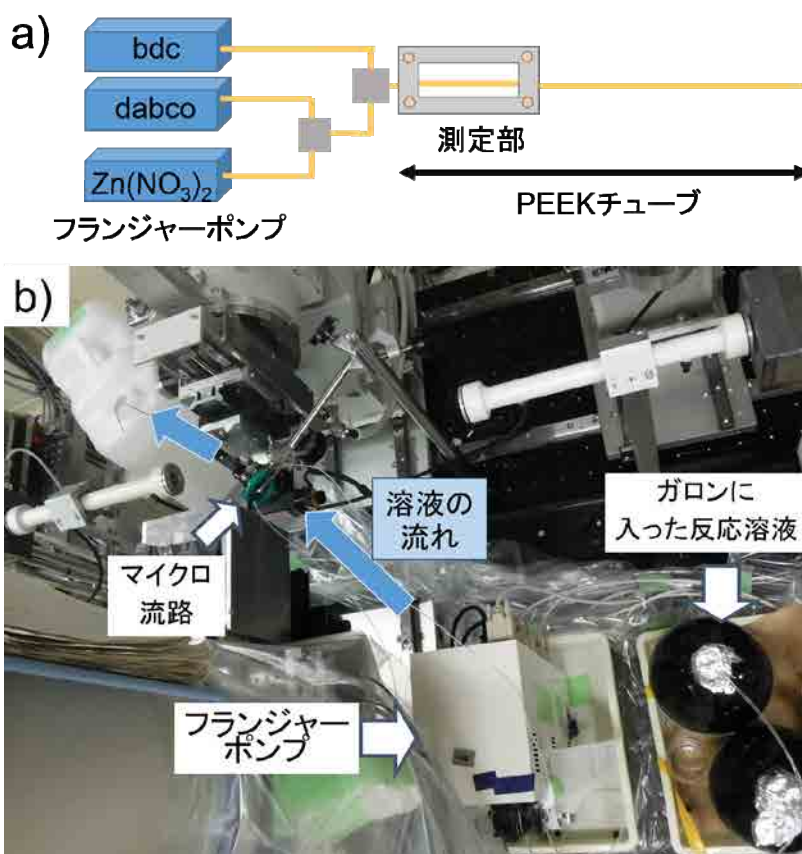


図 2. a) 測定部概要、b) ハッチ内の測定の様子

結果および考察：

前回の測定(2017B1621)^[3]から精度を向上させるための工夫を行ったが、今回測定した反応溶液のスペクトルも EXAFS 領域を解析できるほどの精度ではなかったため、XANES 領域で比較を行った。しかし前回と比較すると、滑らかなスペクトルを得ることが出来た。反応前後に対応する

硝酸亜鉛溶液と JAST 結晶のペレットと反応溶液のスペクトルを比較すると、ピークトップの位置と 9680 eV 付近で差が確認された(図 3)。得られたスペクトルは反応前後のスペクトルと異なっていることから、反応中では異なる配位構造を有する中間体が存在することが示唆された。この中間体の配位構造は、今後詳細な解析を行い同定を行う予定である。

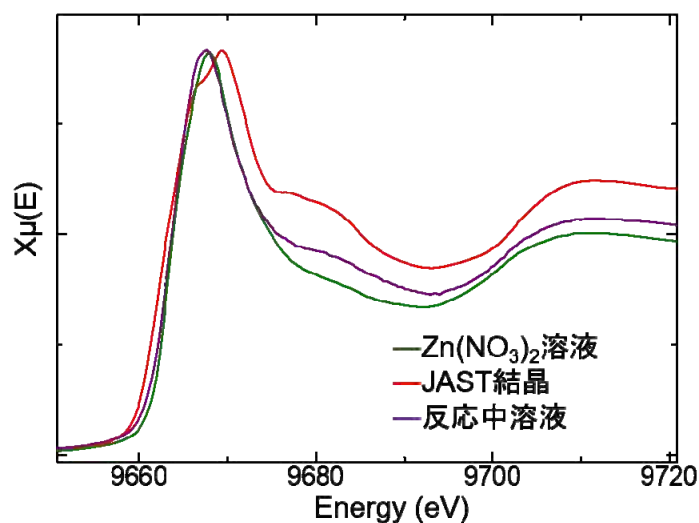


図 3. 反応前中後それぞれに対応するサンプルのスペクトル

今後の課題：

比較的滑らかなスペクトルを得ることに成功し、この測定手法の汎用性を示すことができた。チューブの内径を太くすることで、さらに強度が強く精度のよいスペクトルが得られることが期待される。

参考文献：

- [1] Yaghi, O. M. *et al.*, *Nature*, **423**, 6941, 705-714, (2003).
- [2] Danil N. D.; Hyunphil C.; Kimoon K., *Angew. Chem. Int. Ed.* **43**, 5033-5036, (2004).
- [3] 田中陽子 他, 平成 29 年度 SPring-8 産業新分野支援課題・一般課題(産業分野)実施報告書 (2017B), 2017B1621