

1. 緒言

金属有機構造体 (Metal-Organic Framework: MOF) は、金属イオンと有機配位子から構成される結晶性の多孔質材料である。MOFはその高い比表面積と多様な細孔構造により、二酸化炭素 (CO₂) をはじめとするガス吸着材料としての応用が期待されている。MOFの合成には、テレフタル酸のように配位部位が直線状に配置された分子が多く用いられてきた。本研究では、より多様な細孔形状・サイズを有するMOFの創製を志向し、配位子としてスルホニル基を中心にV字型に屈曲したジカルボン酸化合物である4,4'-sulfonyldibenzoic acid (SDB) に着目した。MOFは、外的刺激に対して構造変化をほとんど示さない剛直性MOFと、外部刺激に応答して可逆的に結晶構造の変化を引き起こす柔軟性MOFに大別される。従来、SDB系MOFでは剛直性のみが報告されていたが、2025年にSDBと4,4'-bipyridyl (bpy) を配位子とするZn-SDB-bpyが柔軟性MOFとして報告された¹。このMOFは相互貫入型の形状であり、CO₂やC₂H₂が細孔にアクセスすることで構造転移を引き起こし、ある閾値圧力以上でガスを吸着する特徴がある。本研究ではZn-SDB-bpyに加え、ピリジル基間の単結合をエチレン鎖に置換した1,2-bis(4-pyridyl)ethylene (bpe) を導入したZn-SDB-bpeの合成を試みた。bpeはbpyよりもピリジル基間の結合距離が長く、大きな構造変化を起こす可能性が考えられ、CO₂吸着容量の増大が期待される。また、剛直性のSDB系MOFでは、中心金属によってCO₂吸着挙動が異なることが報告されていることから、中心金属をCu²⁺に変更したCu-SDB-bpyについても検討した。本研究では、SDB配位子と多種のピリジル系配位子を用いて構築されるSDB系MOFを比較することにより、CO₂吸着特性に関する新たな知見の獲得を目指した。

2. 結果と考察

文献記載^{1,2}の合成条件を参考に、3種類のSDB系MOFの最適な合成条件を検討した。得られた結晶の物性は、種々の温度でのCO₂吸脱着測定、示差走査熱量測定 (DSC) による分析を行った。Zn-SDB-bpyは、300 KではほとんどCO₂を吸着しなかったが、270 Kでは60 kPa付近を閾値圧としてCO₂吸着量が増加し、最大で約1.3 mmol/gの吸着量を示した。これに対し、Cu-SDB-bpyは一見してI型の吸脱着等温線を示しているように見えるが、どの吸着温度でも40 kPa~60 kPaの間でわずかに吸脱着挙動が変化した。さらに、CO₂-DSC測定より0°C付近にブロードなピークがみられたことから、CO₂吸脱着に伴う微細な構造転移が示唆された。一方、Zn-SDB-bpeでは予想と反して剛直性MOF特有のI型の吸脱着等温線を示した。これは、ガス吸着に伴ってbpe配位子の回転が起こらず、構造転移に至らなかったと考えられる。また、最大CO₂吸着量は、270 Kで2.2 mmol/gとZn-SDB-bpyに比べて約1.6倍に向上した。このことから、配位部位であるピリジル基間の距離が長くなったことにより層間が広がり、構造転移せずともCO₂が容易にアクセスできるようになったと考えられる。加えて、細孔サイズが大きくなったことでCO₂の吸着サイト数・細孔容積が増えたことから、より高いCO₂吸着能を示したと考えられる。

文献

- 1) S. Shang, *Sep. Purif. Technol.*, **2025**, 354.
- 2) C. Wu *et al.*, *CrystEngComm*, **2014**, 16, 9308–9319.