

Relationship between Crystal Structure and Thermal Behavior
in CO₂ Gate-opening Adsorption of Flexible Metal-Organic Frameworks

金属有機構造体 (MOFs: metal-organic frameworks) や多孔性配位高分子 (PCPs: porous coordination polymers) は、金属イオンと有機配位子が配位結合を介して組み重なることで形成される多孔性結晶である。これら MOFs/PCPs の中には、温度やガス分子の吸着といった外部刺激に応答して、結晶構造が可逆的に変化する「Flexible MOFs/PCPs (Flex MOFs/PCPs)」が存在する。とりわけガス分子の吸着に応答して構造変化する Flex MOFs/PCPs は、ある特定の圧力(閾値圧)を超えると急激にガスを吸着する。このような現象はゲートオープン吸着と呼ばれ、ガス選択性の高い特異なガス吸着機構として知られている。近年では、二酸化炭素(CO₂)を吸着する Flex MOFs/PCPs は、炭素循環社会に貢献しうる材料として注目されている。

Flex MOFs/PCPs のゲートオープン吸着機構は、細孔の「閉じた」結晶構造から吸着ガスを内包した「開いた」構造となるまでの構造変化に応じた、複雑な機構として解釈される。さらに Flex MOFs/PCPs を構成する金属配位中心と有機配位子の組み合わせにより、CO₂の吸着に伴って生じる構造転移様式は様々である。したがって、結晶自身の柔軟性と吸着機構の関連性の解明はゲートオープンガス吸着とその選択性の起源を理解する上で極めて重要である。我々は最近、Flex MOFs/PCPs の結晶構造変化を伴うゲートオープン型 CO₂吸着プロセスを追跡する手法として、「熱量測定」に基づく新しい解析手法と提案・実証している¹⁾。本手法では、一定の温度走査速度で CO₂ ガス雰囲気下における示差走査熱量測定(DSC: differential scanning calorimetry)を行うことで、ゲートオープン吸着に起因するエンタルピー変化を一つの熱流束として検出することが可能である(CO₂-DSC)。本手法を用いれば、ゲートオープン吸着に伴う構造転移過程の熱力学的パラメータなどを定量的に解析することが可能となり、様々な MOFs/PCPs の構造応答性を詳細に解析する上で有効な手法となっている。この手法を用いることで、従来のガス吸着等温線や X 線回折測定だけでは捉えることができない転移過程の熱力学的・速度論的パラメータを定量的に評価できることが明らかになりつつある。

本研究では、CO₂-DSC を用いて、種々の Flex MOFs/PCPs の CO₂吸着メカニズムの解明を試みた。具体的には、2 種類の配位子からなる相互貫入型 MOFs/PCPs² における吸着挙動に与える影響を調査した。1 種の配位子長を変えていくことで CO₂ 吸着に伴う熱応答性がどのように変化するか CO₂-DSC を用いて追跡した。さらに温度走査速度依存性および CO₂ 分圧依存性など、様々な測定条件における吸発熱ピークの変化を系統的に検討した。また、温度変調 DSC (TMDSC) および CO₂ 分圧・温度走査速度を制御した CO₂-DSC 測定を組み合わせることで、吸発熱ピークの起源を熱力学的および速度論的観点から解析した。

文献

- 1) Kannaka, S. *et al.*, *Chem. Commun.* **2024**, 60, 4170–4173.
- 2) Chen, B. *et al.* *Inorg. Chem.*, **2007**, 46, 1233–1236.