

Tuning CO₂ Adsorption Behavior in Isonicotinate-Based Metal–Organic
Frameworks via Modification of Metal Coordination Centers and Ligand Structures

緒言 金属有機構造体(MOF)は、金属イオンと有機配位子からなる多孔質材料である。このうち温度や圧力、ゲスト分子などの外部刺激に応答し構造変化や相転移を示すMOFは、ゲート開口型MOFと呼ばれる。吸着分子によってゲート開閉圧力が異なることから、混合ガスからの選択的ガス吸着・分離への応用が期待されている。このような特定の用途向けの材料を設計するには、構造変化が発生するゲート開口圧を合成的に制御する方法を確立することが非常に重要である。ゲート開口圧に与える影響として金属イオンと配位子構造の2つがある。^[1,2] 同じ結晶構造を有するZIF-7とZIF-9は構造的な違いは金属イオンのみだがCO₂吸着時のゲート開口圧は大きく異なることが報告されている。またある研究では、配位子の構造がわずかに変化するだけで、ゲート開口圧が変化することを報告している。マンガンイオン(Mn²⁺)とイソニコチン酸(ina)からなるMn(ina)₂は高いCO₂吸着能力を示し、イソニコチン酸のピリジン環部位が回転することによりゲート開口現象を示す。^[3] Mn(ina)₂のゲート開口現象は配位子の回転のしやすさに依存しているため、回転のしやすさを変えることができればゲート開口圧を制御できることが考えられる。そこで本発表ではCO₂吸脱着測定とCO₂雰囲気下での示差走査熱量測定(CO₂-DSC)^[4]を用いてイソニコチネート系金属有機構造体に及ぼす金属配位中心、配位子構造の影響の解明を目指した。

結果と考察 文献記載の合成方法を参考に、種々の金属イオン (Mn²⁺, Mg²⁺, Co²⁺, Ca²⁺) とイソニコチン酸からなるMOFを系統的に合成した。新規に合成したCa(ina)₂は、単結晶X線構造解析の結果、細孔内に溶媒を含んだ状態でMn(ina)₂, Mg(ina)₂, Co(ina)₂ と同じ結晶構造を有していることが明らかとなった。それぞれのCO₂吸着能を調べるためにCO₂吸脱着測定、CO₂-DSC測定を行った。270 KでのCO₂吸脱着測定では、任意のCO₂圧力でMn(ina)₂は1段階、Mg(ina)₂は3段階、Co(ina)₂は2段階、Ca(ina)₂は2段階と吸着量が段階的に変化するゲート開口型CO₂吸着挙動を示した。CO₂-DSC測定でも、CO₂吸脱着とその際に起こる結晶構造の変化に基づく熱量変化が観測された。270 KにおけるCO₂吸脱着測定の結果に対応して、Mn(ina)₂は1つ、Mg(ina)₂は3つ、Co(ina)₂は2つ、Ca(ina)₂は2つと、段階的なガス吸着に由来すると考えられる吸発熱ピークが観測された。

配位子にはフッ素置換基を導入した3-フルオロイソニコチン酸(3F-ina)を用いた。Mn(3F-ina)₂は、単結晶X線構造解析の結果、ピリジン環の向きが異なるがMn(ina)₂と同じ結晶構造を有していることが明らかとなった。300 KでCO₂吸脱着測定を行ったところ、Mn(3F-ina)₂はCO₂を吸着しなかった。これはフッ素置換基を導入したことによる立体障害が原因として考えられる。次に3F-inaとinaを混合したMn(3fina)_x(ina)_{2-x}の合成を行いCO₂吸脱着測定を行った。3F-inaの仕込み量が60%~20%のものはゲート開口が起こらず剛直なMOFに見られるCO₂吸着挙動を示した。3F-inaの仕込み量が5%~1%のものはMn(ina)₂に比べてなだらかなゲート開口型のCO₂吸着挙動を示した。

これらのことから、金属配位中心、配位子構造がゲート開口型CO₂吸着挙動に顕著な影響を及ぼすことが明らかとなった。

[1] C. M. McGuirk, *et al.*, *Chem. Soc.* **2018**, *140*, 15924–15933.

[2] A. X. Zhu, *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 18212–18217.

[3] D. Banerjee, *et al.*, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 11816–11825.

[4] S. Kannaka, *et al.*, *Chem. Commun.* **2024**, *60*, 4170–4173.