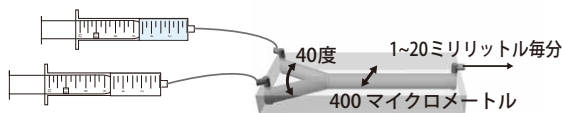


金属と有機分子が結晶化するメカニズムを解明 マイクロ流路で観測、多孔性材料の開発に指針

活性炭、シリカゲル、ゼオライトなどの多孔性材料は、たくさんの微細な穴に分子を取り込める性質から、脱水や脱臭などに使われています。その中で近年盛んに研究されているのが、金属イオンを有機配位子が架橋してジャングルジムのように組み上がった結晶、金属-有機構造体(MOF)です。金属と有機分子を複数組み合わせることで自由に構造を設計できるため、吸着材や触媒、電池の電極材など幅広い応用が期待されています。しかしMOFの合成では反応条件が少し変わただけで異なる構造ができてしまうため、目的のMOFを合成するための条件を見いだすのは非常に困難でした。

MOFの構造が決まるのは反応の初期段階、結晶の核が生成される過程です。関西学院大学工学部の田中大輔准教授は、マイクロ流路とX線結晶構造解析とを組み合わせて、この核生成のメカニズム解明に挑みました。幅数百マイクロメートルの微小な流路なら、熱や濃度のむらが生じにくく瞬時に均一に溶液を混合できます(図1)。混ぜた直後の溶液に高輝度X線を照射する手法を開発し、反応初期の様子を観測しました。

図1 実験に使ったマイクロ流路。溶液を瞬時にむらなく混合できる。



対象にしたのは、1種類の金属と2種類の有機分子から構成されるピラードレイヤー型MOFです。銅イオン、銅イオンに配位して層(レイヤー)を形成するピラジンジカルボン酸(pzdc)、層間を架橋する柱(ピラー)としてピラジン(pyz)またはビピリジン(bpy)を用いて、CPL-1またはCPL-2を合成しました(図2)。

これらの溶液を、流速や合流地点の衝突角度を変えたさまざまな条件で混合しました。測定の結果、ビピリジンを柱に使った場合には、素早く混ぜるとかえって核生成が遅くなるのが判明しました。また、2種類の有機分子

を異なる順番で混ぜると結晶のサイズや生成速度が変わることから、ピラジンジカルボン酸は核生成を促進し、ピラジンやビピリジンは核生成を抑制する働きがあることが示唆されました(図3)。さらに詳細な実験から、一段階での一般的な結晶生成とは異なり、原料とも最終生成物とも異なる構造をした中間体を経て、多段階で核が生成されることが明らかになりました。

核生成のメカニズムを解き明かすことで、目的のMOFを効率良く合成する反応条件を検討するための指針ができ、新たな多孔性材料の開発につながります。

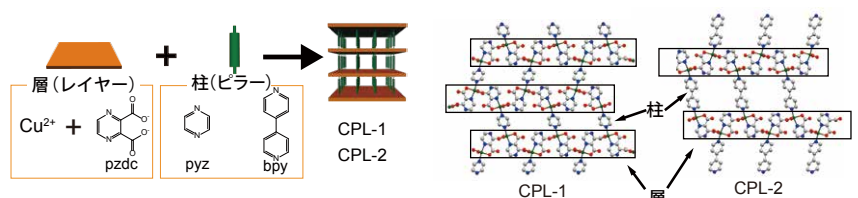
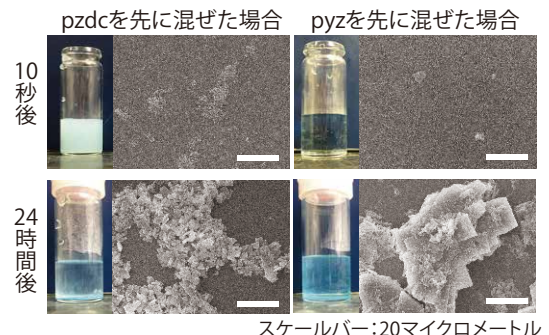


図2 合成したピラードレイヤー型MOFの構造。Cu²⁺とpzdcが層を形成し、層間をpyzまたはbpyが柱として架橋して、CPL-1またはCPL-2ができる。

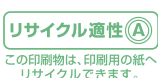
図3 有機分子を混ぜる順番によって結晶のサイズや生成速度が変わることから、結晶生成における有機分子の動きはそれぞれ異なると考えられる。



JSTは、シンクタンク機能、研究開発、産学連携、次世代人材育成、科学と社会との対話など、多岐にわたる事業を通じて、持続可能な開発目標(SDGs)の達成に積極的に貢献していきます。



編集長: 安孫子満広
科学技術振興機構(JST)広報課
制作: 株式会社伝創社
印刷・製本: 株式会社丸井工文社



JSTnews
September 2020

発行日/令和2年9月11日
編集発行/国立研究開発法人科学技術振興機構(JST)総務部広報課
〒102-8666 東京都千代田区四番町5-3サイエンスプラザ
電話/03-5214-8404 FAX/03-5214-8432
E-mail/jstnews@jst.go.jp JSTnews/https://www.jst.go.jp/pr/jst-news/



最新号・バックナンバー