

多孔性金属錯体の構造柔軟性を利用した機能の開拓

(京大 iCeMS¹) ○大竹 研一¹

Exploring Unique Functions Enabled by Structural Flexibility of Porous Coordination Compounds (¹iCeMS, Kyoto University) ○Ken-ichi Otake¹

Porous coordination polymers (PCPs), also known as metal-organic frameworks (MOFs), are crystalline framework materials composed of metal ions or clusters coordinated with organic ligands. Among these, structurally flexible MOFs stand out due to their ability to adopt multiple interconvertible structures in response to external stimuli such as temperature, pressure, or the presence of guest molecules. We have successfully developed a range of flexible MOFs that exhibit unique properties in sorption, separation, catalysis, and sensing, attributed to their inherent flexibility. For instance, we recently demonstrated that introducing intraframework π - π interactions can stabilize the porous activated structure and enable the formation of different guest-free forms depending on the activation method. This approach allows for diverse sorption properties tailored by the activation process. Moreover, we have enhanced separation properties by designing diffusion regulation mechanisms within the pores, achieving distinctive sorption behaviors. These include isotopologue separation, exclusive CO₂ sorption, and crossover-type sorption, where gas affinity changes with temperature. Additionally, we have explored the flexible properties of MOFs in thin-film systems. By utilizing operando GIXRD measurements under sensing conditions, we investigate the origin of the chemiresistive sensing response in MOF thin films. In this presentation, we will discuss our recent advancements in the development of these fascinating flexible MOFs, highlighting their potential for a wide range of applications.

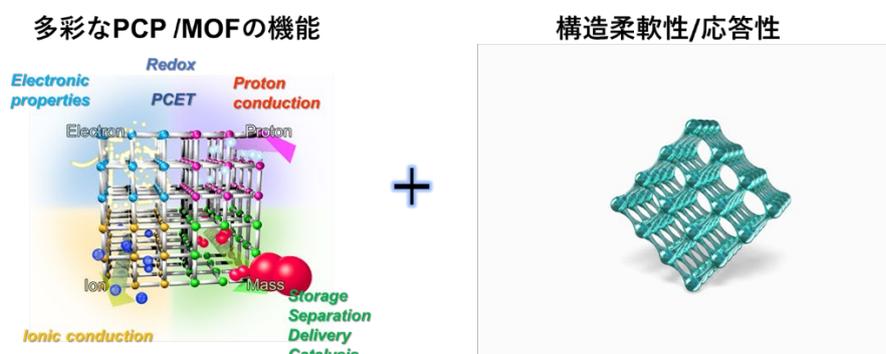
Keywords : Metal-Organic Frameworks; Porous Coordination Polymers; Structural flexibility; Crystal structures

多孔性配位高分子(Porous Coordination Polymer : PCP、もしくは Metal-Organic Framework : MOF)は、金属イオンと多座配位子から構成される、錯体化学を基盤とする多孔性材料である。MOFの特徴として、多様な構成要素(配位子、金属イオン等)や合成条件の調整による高い構造設計性や、高い結晶性が挙げられる。MOFの中でも、骨格に柔軟性を持つものをフレキシブル MOF と呼ぶ。フレキシブル MOF は、ゲスト分子の吸脱着といった外部刺激に対し、構造変化を伴った応答をする。MOFの様々な特性(貯蔵・分離・触媒・イオン伝導性など)に構造柔軟性を組み合わせることで、その高機能化(スイッチング機能・外場制御・多重安定性など)や新機能創出が可能となる。我々は、このフレキシブル MOF の構造柔軟性を利用して、主に分離[1,2,3]・触媒[4]・センサ機能[5]における機能開拓に従事してきた。さらに、in-situ およびオペランド観察を通じた詳細な構造解明や動的挙動の機構解明に取り組んできた。

例えば、ピラードレイヤー型のフレキシブル MOF の配位子の側鎖に、芳香族からなる柔軟なペンダント基を導入することで、骨格とペンダント基の柔軟性の連動に

成功した。この連動は組み換え可能な骨格内 π - π 相互作用を形成し、活性化条件に応じた多様な乾燥構造を実現した。このため、活性化条件により異なるガス吸着・分離特性の分離を可能にできた[1]。また、分離機能の開拓では、速度論的な分離機構に着目した材料開発を行った。それにより、類似ガス分子 9 種類に対して CO_2 のみに対してゲートオープン挙動を示し分離する排他的な吸着挙動を持つ相互適合型のフレキシブル MOF や、低温域と室温域でのガス吸着の見かけ上の親和性が逆転する“クロスオーバー型”吸着挙動を持つ歪んだピラードレイヤー型のフレキシブル MOF など、珍しい吸着挙動を持つ新しい MOF の開発にも成功した[2]。さらには、動的な分子運動を示す分子を細孔中に分子ゲートとして導入し、細孔内を通過する分子間の速度差を生じさせることで、 H_2O と D_2O を分離する材料の開発にも成功した[3]。また、ナノ薄膜が、バルク状態とは異なる構造柔軟性を示すことに着目して、ナノ薄膜の構造柔軟性を活かしたケミレジスタ特性の研究にも取り組んだ。ケミレジスタ特性とは、周囲の化学環境の変化に応じて電気抵抗が変化する材料特性である。MOF におけるケミレジスタ特性の詳細な機構については、いまだ多くが未解明であった。我々は、配向を制御した薄膜を用いて電気伝導度をモニタリングし、ガス導入前後におけるセンシング特性と構造変化についてオペランド GIXRD 測定を用いて調べた。その結果、ナノ薄膜の配向に依存した構造変化を初めて確認した。

当日は、フレキシブル MOF を利用した機能開発や、その動的挙動の機構解明における、我々の成果について紹介する。



- [1] P. Wang *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, 60, 7030–7035; P. Wang *et al.*, *ACS. Appl. Mater. Interfaces*, **2021**, 13, 52144–52151.; P. Wang *et al.*, *Chem. Lett.*, **2024**,
- [2] Y. Gu *et al.*, *Nature Commun.*, 2023, 14, 4245.; M. Shivanna *et al.*, *Commun. Chem.*, **2023**, 6, 62; M. Shivanna *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2023**, 62, e202308438
- [3] Y. Su *et al.*, *Nature*, **2022**, 611, 289–294.
- [4] P. Wang *et al.*, *Chem. Commun.*, **2022**, 58, 9026–9029.; Z. Xue *et al.*, *Chem. Mater.* **2024**, 36, 58907–5903; Z. Xue *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2024**, 63, e202401005
- [5] M. Yao *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2020**, 59, 172; M. Yao *et al.*, *Dalton Trans.*, **2021**, 50, 13236–13245; Z. Xue *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2023**, 62, e202215234; M. Yao *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2023**, 62, e202303903; M. Yao *et al.*, *PNAS*, **2023**, 120, e2305125120