

## 金属有機構造体CPL-1中に取り込まれた水の水素結合構造と運動性の振動分光研究

関学大院理工

○平岡貴行, 重藤真介

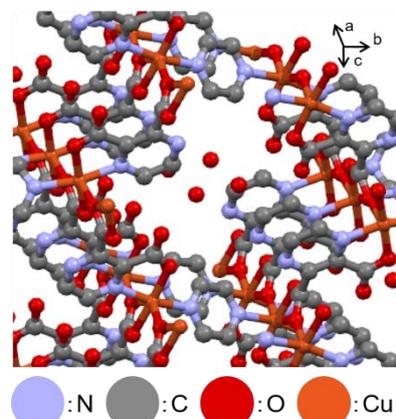
## Hydrogen-Bond Structure and Motility of Water Molecules Accommodated in Metal–Organic Framework CPL-1 As Studied by Vibrational Spectroscopies

○Takayuki Hiraoka, Shinsuke Shigeto

Graduate School of Science and Technology, Kwansei Gakuin University, Japan

**【Abstract】** In recent years, metal–organic frameworks (MOFs) have been intensively studied. Because many micropores exist in the structure, MOFs are expected as promising materials not only for gas storage and separation but also for catalysis. It is known that CPL-1, which is a kind of MOF composed of  $\text{Cu}^{2+}$  and bipyridyl bridging ligands, accommodates water molecules in its pores. CPL-1 can thus be utilized as a unique model for examining the properties of confined water molecules. In this work, we aim to obtain new insight into the hydrogen bonding and motility of water accommodated in CPL-1 by employing a combined approach of vibrational spectroscopies, including IR electroabsorption spectroscopy. We have measured the change in IR absorbance induced by an externally applied electric field,  $\Delta A$ , of the carboxylate moieties which form hydrogen bonds with accommodated water molecules in CPL-1.

**【序】** 近年, 金属イオンと有機架橋配位子からなる金属有機構造体 (MOF) の研究が盛んに行われている. MOF は構造内に多数の細孔を有するため, ガスの貯蔵・分離, 触媒や燃料電池用の固体電解質などへの応用が期待されている. 銅(II)と 2,3-ピラジンジカルボン酸イオンからなるレイヤーがピラジンで連結された構造を持つ MOF は Coordination Pillared Layer Structures (CPL)-1 と呼ばれている[1]. CPL-1 は, 粉末 X 線構造解析によりその構造内に水分子を取り込むことが明らかにされており (図 1), 当研究室が研究を進めている, 制限空間内に閉じ込められた水分子[3]のユニークなモデル系となると考えられる. 本研究では, 電場変調赤外分光法を含む複合的な振動分光アプローチを駆使することにより, MOF 中の水の特異な水素結合と運動性についての新たな知見を得ることを目的とした.



**Fig. 1.** Crystal structure of CPL-1 (H atoms are omitted)

**【実験】** 既報の方法[2]で CPL-1 を合成し, 真空乾燥した. CPL-1 をエタノールに分散させ (~1 wt%), フッ化カルシウム窓板上にスピコート (200~1000 rpm, 計 1 min) した試料の FT-IR スペクトル (分解能  $4 \text{ cm}^{-1}$ ) の経時変化を窒素パージしながら 2 分ごとに測定した. 上記の CPL-1/エタノール分散液をシリコン窓板上に同様にスピコートした試料に交流電圧 (25 kHz の正弦波, 60 V) を印加し, それによって生じた赤外吸光度変化  $\Delta A$  を自作の高感度電場変調赤外分光装置[3]を用いて測定した. 分解能は  $8 \text{ cm}^{-1}$  とした.

**【結果・考察】** CPL-1 の FT-IR スペクトル (図 2) において, CPL-1 に取り込まれた水の OH 伸縮振動  $\nu(\text{OH})$  バンドを波数領域  $3100\text{--}3600\text{ cm}^{-1}$  に確認することができた. また, CPL-1 に取り込まれた水とバルクの水の比較 (図 3) から, 水素結合構造の違いを反映して CPL-1 中の水の  $\nu(\text{OH})$  バンドはバルクの水のそれより高波数側にシフトし, 低波数側のバンド強度が大きく低下していることがわかった. さらに, CPL-1 骨格の  $\text{COO}^-$  基の対称伸縮振動  $\nu_s(\text{COO}^-)$  および逆対称伸縮振動  $\nu_{as}(\text{COO}^-)$  と考えられる赤外吸収バンドからも, 水分子が CPL-1 内に取り込まれていることが確認できた. 窒素雰囲気下で  $\nu_{as}(\text{COO}^-)$  バンドが見かけ上, 高波数シフトすることが観測されたが (図 2), この結果は CPL-1 内の水分子が減少していったことで, 水素結合を形成していない  $\text{COO}^-$  基が増加したことを示している.

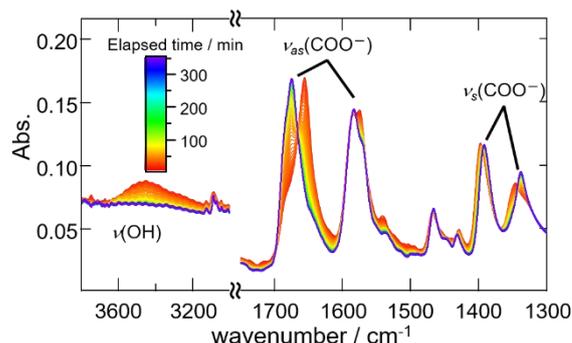
次に, 赤外吸収強度が高い, 取り込まれた水分子と水素結合している CPL-1 骨格の

$\nu_s(\text{COO}^-)$  および  $\nu_{as}(\text{COO}^-)$  バンド (図 4a からわかるように, それぞれ水分子と水素結合しているものと  $\text{Cu}^{2+}$  に配位しているものの 2 本が存在する) を含む波数領域の電場変調赤外分光測定を行い, 対応する波数領域に明瞭な  $\Delta A$  信号を観測することに成功した (図 4b,c). 一般に,  $\Delta A$  スペクトルは定常吸収スペクトルの 0 次, 1 次, 2 次微分形の線形結合で表される [4]. 図 4c から, 外部電場印加により  $\nu_{as}(\text{COO}^-)$  バンドの赤外吸光度は増加し,  $\nu_s(\text{COO}^-)$  バンドのそれは減少するという結果が得られ, いずれの  $\Delta A$  信号にも吸収バンドの 0 次微分形が支配的な寄与をすることがわかった. また,  $\nu_{as}(\text{COO}^-)$  および  $\nu_s(\text{COO}^-)$  バンドの一方 ( $1580$  および  $1348\text{ cm}^{-1}$ ) に対してのみ  $\Delta A$  スペクトルにおいて有意なピークシフト (1 次微分成分と関係) が見られるという興味深い結果が得られた.

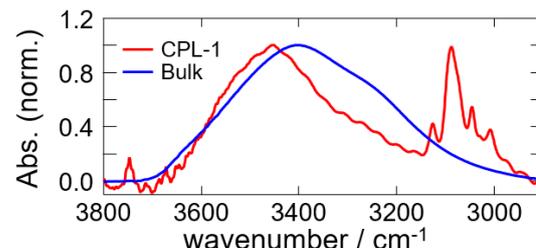
水分子の外部電場効果を直接調べることができる  $\nu(\text{OH})$  領域においても同様の測定を行ったが, 干渉縞の影響が大きいため, 未だ観測には至っていない. 今後, 様々な条件での試料調製および  $\Delta A$  スペクトル測定を試みることでその観測を目指す.

## 【参考文献】

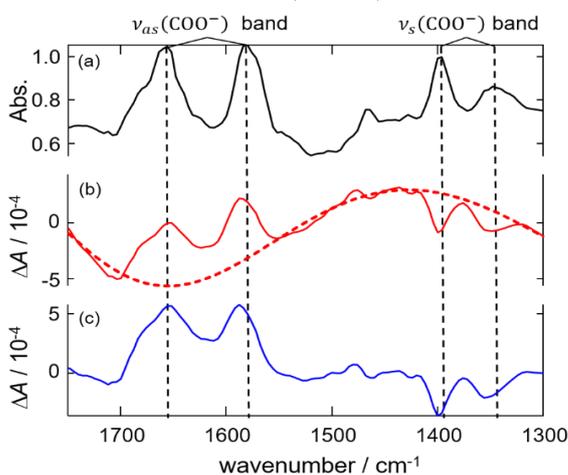
- [1] R. Kitaura *et al.*, *Science*, **298**, 2358–2631 (2002)
- [2] M. Kondo *et al.*, *Angew. Chem.*, **38**, 140–143 (1999)
- [3] S. Toda and S. Shigetou, *J. Phys. Chem. B* **121**, 5573–5581 (2017).
- [4] G. U. Bublitz and S. G. Boxer, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **48**, 213, (1997).



**Fig. 2.** Time-course of the FT-IR spectra of CPL-1 recorded while purging with dry  $\text{N}_2$  gas.



**Fig. 3.** Comparison of FT-IR spectra of the  $\nu(\text{OH})$  band of water in CPL-1 and bulk water.



**Fig. 4.** (a) Dispersive IR spectrum of CPL-1. (b) Observed  $\Delta A$  spectrum of CPL-1 (solid curve) and a baseline obtained with polynomial fitting (dashed line). (c) Baseline-corrected  $\Delta A$  spectrum of CPL-1.