

令和 4 年 6 月 24 日現在

機関番号：12401

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2019～2021

課題番号：19K05537

研究課題名(和文) 金属-有機構造体の均一ナノ空間と結晶構造変化を利用する物質認識

研究課題名(英文) Molecular recognition using nano-space in metal-organic frameworks and its structural flexibility

研究代表者

半田 友衣子 (Tasaki-Handa, Yuiko)

埼玉大学・理工学研究科・助教

研究者番号：20586599

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：ランタノイドイオン(Ln³⁺) リン酸エステル配位子が形成する金属 有機構造体(MOF)で、通常系列とは異なる選択性の金属イオン交換が起こることを明らかにした。特に、bis(4-nitrophenyl)phosphateが形成するリン酸エステルMOFでのLn³⁺結節点金属交換反応では、重希土類金属イオンのみでイオン交換反応が進行することを明らかにし、結晶 結晶構造転移が関与する反応機構を提唱した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

金属 有機構造体の水に対する構造安定性が低いとされる中で、リン酸エステルとランタノイドイオンが形成する金属 有機構造体は、水溶液中でも溶解度が低い。これまで、MOFの利用は主に気相中か有機溶媒中であったため、本研究の成果は、MOFの利用範囲拡大に貢献する。また、本研究で得られた知見は、物質認識をトリガーとして起こる結晶構造変化を利用して、他の材料にはない新たな物質認識系の設計が可能であることを示唆する。

研究成果の概要(英文)：Metal-ion exchange occurring in the metal-organic frameworks (MOFs), formed by the lanthanide ion (Ln³⁺) and phosphate ester ligands, showed notable ion selectivities that are different from the normal series. The new mechanism of ion-exchange was proposed, where the softness of the MOF framework plays an important role.

研究分野：分析化学

キーワード：配位高分子 ランタノイド リン酸エステル 結晶構造転移

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

金属-有機構造体 (metal-organic framework: MOF) は、有機配位子が金属イオンまたは金属イオンクラスターを架橋して形成する高分子状の錯体である。結晶性と多孔性のないMOFは、配位高分子 (coordination polymer: CP) である。本研究では、結晶性で非多孔質のCPあるいはMOFを扱っており、本報告書では、多孔性の有無に関わらず、すべてMOFと表記する。CPおよびMOFは、有機物とも無機物とも異なる構造的特徴があり、他材料にはない反応特性を導き出す可能性がある。Coとカルボン酸が形成するMOF 空間内の水分子の拡散係数がバルク水より数桁小さく、誘電率がバルク水より500倍以上も大きいことの報告例(*Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2016, 18, 19605.)や、高選択的な光反応合成の成功例(*Angew. Chem. Int. Ed.*, 2003, 42, 542.)、MOFの均一サイズのナノチャンネルの開閉を利用して末端基の違いに基づく高分子分離に成功した例 (*Nat. Commun.*, 2018, 9:3635.) など、MOFのネットワーク構造を巧みに利用して従来のナノ材料にはない機能を創出した研究例が報告されている。

これらのMOFの多くは、遷移金属とカルボン酸やアミン系の配位子で構成されており、水溶液中で容易に加水分解するという欠点がある。したがって、気相中か有機溶媒中で利用されることが多い。一方で、リン酸系配位子と Ln^{3+} が形成するMOFは、水に対する溶解度が低い。Plabstらによって合成されたアルカリ金属(M^+)と Ln^{3+} 、1,4-phenylenebis(methylidyne)tetrakis(phosphonic acid) (HPMTP)で形成するMOF $\text{M}[\text{Ln}(\text{pntp})]$ は、水溶液中でアルカリ金属イオン交換が起こり、 $\text{Na}[\text{La}(\text{pntp})]$ において K^+ および Li^+ が Na^+ と交換するが2価金属イオンは骨格に取り込まれないと報告された(*J. Am. Chem. Soc.*, 2009, 131, 18112.)。静電相互作用だけでは説明できない選択性である。研究代表者は、di-(2-ethylhexyl)phosphoric acid (HDEHP) と Ln^{3+} で、水溶液中で溶解度の低いMOF ($[\text{Ln}(\text{dehp})_3]$)を合成し、通常とは全く異なる選択性序列で Ln^{3+} 同士の交換が起こることと、中心金属の種類に依存して選択性が変化することを明らかにした。

2. 研究の目的

本研究課題では、MOFの均一ナノ空間と結晶構造変化を利用する水溶液中での高感度・高選択的測定への展開を目指して、特異的物質認識が起こる系の創出とその反応機構を解明することを目的とした。具体的には、既に非通常系列のアルカリ金属イオン交換が起こることが知られている $\text{M}[\text{Ln}(\text{pntp})]$ での反応特性と、bis(4-nitrophenyl)phosphate (HBNPP)と Ln^{3+} が形成するMOF、 $[\text{Ln}(\text{bnpp})_3]$ でのイオン交換反応特性を詳細に調べた。

3. 研究の方法

(1) $[\text{Ln}(\text{bnpp})_3]$ でのランタノイドイオン交換

ランタノイド系列で非通常のイオン交換選択性を示した $[\text{Ln}(\text{dehp})_3]$ は、結晶性が低く、結晶構造変化の観点での考察が困難であった。そこで、剛直な部分構造をもつ HBNPP を用いて、結晶性の $[\text{Ln}(\text{bnpp})_3]$ を合成し、そのイオン交換特性を結晶構造変化と関連付けて考察した。

(2) $\text{M}[\text{Ln}(\text{pntp})]$ でのアルカリ金属イオン交換

$\text{M}[\text{Ln}(\text{pntp})]$ を用いる先行研究では、 $\text{Na}[\text{Ln}(\text{pntp})]$ でのアルカリ金属イオン交換の選択性が M^{2+} 、 Cs^+ 、 $\text{Rb}^+ < \text{Li}^+$ 、 K^+ であり、イオン交換選択性の決定要因は、親イオン (Na^+) とのイオンサイズであると結論づけた。研究代表者は、 $\text{Na}[\text{Ln}(\text{pntp})]$ のイオン交換反応の結果だけでは結論を導き出せないと考え、アルカリ金属を変更した $\text{M}[\text{Ln}(\text{pntp})]$ ($\text{M}=\text{Li}$, K , Rb , Cs) を合成し、それらのイオン交換特性を評価した。

4. 研究成果

(1) [Ln(bnpp)₃]でのランタノイドイオン交換

いくつかの Ln³⁺で[Ln(bnpp)₃]を合成した。金属イオンの種類と用いる溶媒によって、5つの結晶構造をとり得ることがわかった(図1)。構造決定には至っていないが、TG-DTA, 元素分析, X線吸収微細構造解析の結果を合わせて、全ての結晶系で Ln³⁺:BNPP⁻ = 1:3 であり、配位水の数が結晶構造で異なることを明らかにした。図2は、[Ce(bnpp)₃]で Ce³⁺と Ln³⁺イオン(Ln³⁺ = Ce³⁺)を交換した際の、固体中での Ln³⁺モル分率(φ)である。Yb³⁺と Lu³⁺では ~0.9, それ以外の金属イオンでは ~0.1 であった。原子番号が隣接する Tm³⁺と Yb³⁺での反応性の違いは、他に例を見ないほど大きい。図中の点線は結晶構造が変わる境界、×印は、溶解-再結晶が起こった場合の計算値である。Yb³⁺と Lu³⁺は IV 型の結晶構造をとるが、同じ結晶構造である Dy³⁺-Tm³⁺での φ の値が小さいことから、イオン交換の選択性は結晶構造だけでは決まることがわかる。また、溶解度に基づく計算値との比較は、[Ce(bnpp)₃]でのイオン交換反応が、溶解-再結晶ではないことを示唆している。

図3は、イオン交換によって Yb³⁺を取り込んだ [Yb_{1-x}Ce_x(bnpp)₃] の PXRD パターンである。φ = 0.09 では CeL₃-II の特徴であり、φ = 0.31 では CeL₃-II と YbL₃-IV の足し合わせ、φ > 0.76 以上では YbL₃-IV の特徴である。この結果は、イオン交換反応は不均一に進行しており、CeL₃-II が、Yb³⁺との混合金属状態を経て YbL₃-IV に構造転移することを示している。

結晶 結晶構造転移について詳細に調べるために、金属塩の混合水溶液を用いて de-novo に混合金属 [Ln_{1-x}Ce_x(bnpp)₃] (Ln³⁺ = Tm³⁺, Yb³⁺, Lu³⁺) を合成し、その PXRD を測定した。ある Ln³⁺取り込み割合までは Ce³⁺と Ln³⁺が固体中に均一に存在し、結晶相は単一となるが、Ln³⁺量を増加すると、[Ce(bnpp)₃]と[Ln(bnpp)₃]が共存することが明らかとなった。このことから、金属イオン交換が起こることで表面のみ混合金属状態となった [Ln_{1-x}Ce_x(bnpp)₃] が結晶 結晶構造転移を起こす場合、構造転移によって粒子内部が新たな反応表面となって金属交換反応が加速されると考察した。この反応機構が、ランタノイド金属種での反応性に大きな差を

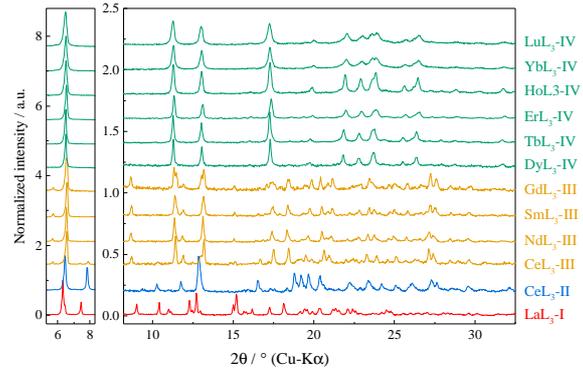


図1 [Ln(bnpp)₃]の PXRD パターン .

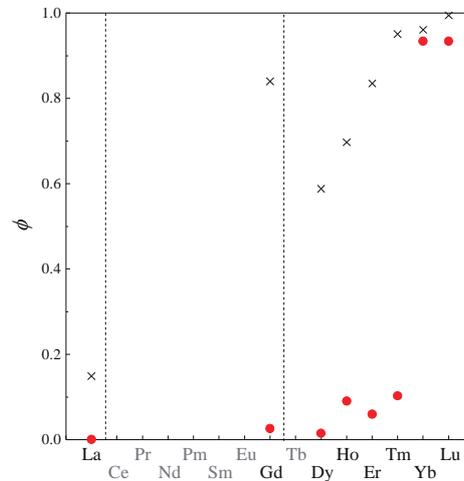


図2 [Ce(bnpp)₃]での Ln³⁺/Ce³⁺交換反応後の固体中 Ln³⁺モル分率 .

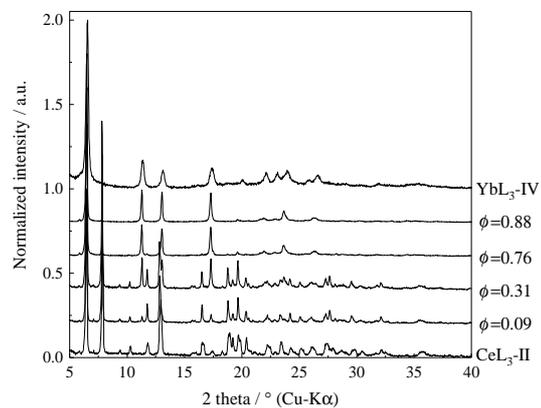


図3 [Yb_{1-x}Ce_x(bnpp)₃]の PXRD パターン .

生じる原因と考えている。

(2) M[Ln(pmtp)]でのアルカリ金属イオン交換

アルカリ金属を変更した M[Ln(pmtp)] (M=Li, K, Rb, Cs) を合成し, M=Rb, Cs と M=Li, Na, K とのときで結晶型が異なることを明らかにした(図4)。M[Ln(pmtp)]でアルカリ金属イオン交換の選択係数 (K_c) を求めた結果を図5に示す。Na[Ln(pmtp)]の選択性は, Plabst らの報告通りであり (*J. Am. Chem. Soc.*, 2009, 131, 18112.), イオン半径が類似するイオンで交換が起こりやすいように見える。しかし, 他の M[Ln(pmtp)]での K_c は, 親イオンとのイオン半径の違いの順にはなっておらず, 全ての場において $Cs^+ > Rb^+ > Li^+ > Na^+ > K^+$ の序列であることを明らかにした。詳細は未だ明らかではないが, M[Ln(pmtp)]におけるイオン交換でも, 結晶構造変化を伴うことから, 結晶構造変化がイオン交換選択性を決定する重要な要因である可能性がある。

以上のように, 水溶液でも溶解度が低い MOF を用いて, MOF の結晶構造変化が関与する通常とは異なる選択性のイオン交換反応が起こることを明らかにした。他材料では起こらない MOF の特徴を活かした分離・検出系の設計の一助となりえる研究成果である。

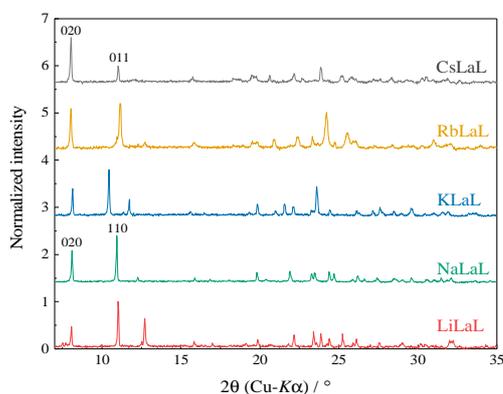


図4 M[La(pmtp)]のPXRDパターン。

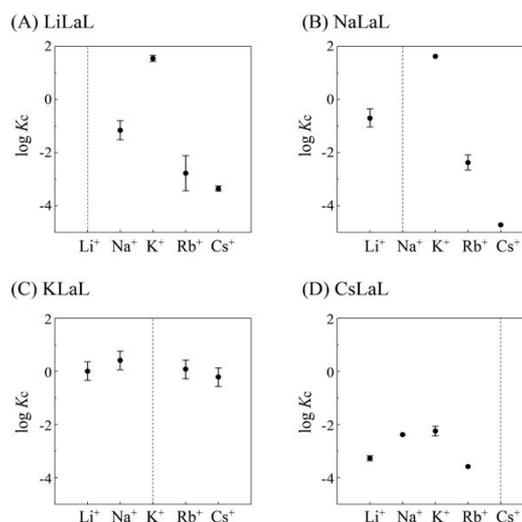


図5 M[La(pmtp)]でのイオン交換選択係

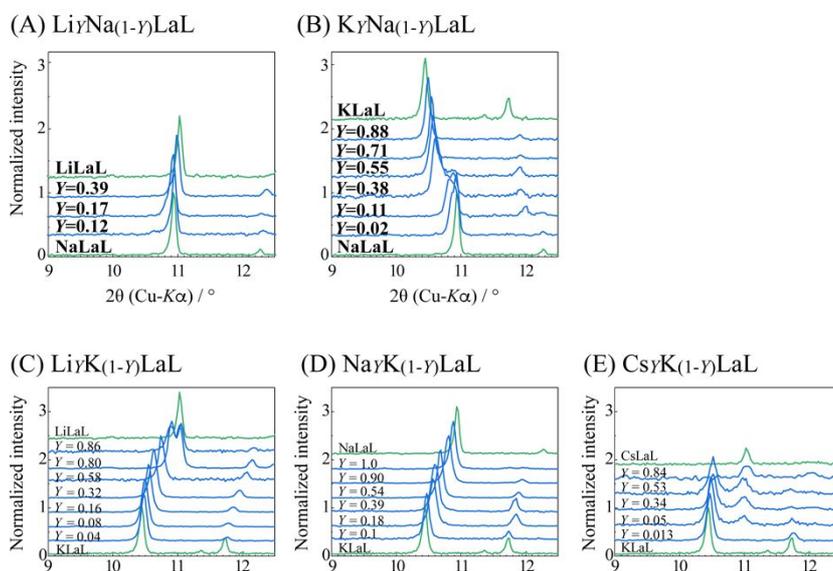


図6 イオン交換後のM[La(pmtp)]のPXRDパターン。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 4件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Yuiko Tasaki-Handa, Shiori Tsuda, Masami Shibukawa, Shingo Saito	4. 巻 15
2. 論文標題 Transmetalation in a Ce(III)-phosphoester crystalline coordination polymer with an exceptionally high selectivity for Yb(III) and Lu(III)	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Chemistry - An Asian Journal	6. 最初と最後の頁 2653-2659
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1002/asia.202000502	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Yuiko TASAKI-HANDA, Masami SHIBUKAWA, Shingo SAITO	4. 巻 128
2. 論文標題 Effect of Coexisting Alkali Metal Ions on the Variation in the Coordination Mode of 1,4-Phenylenebis(methylidyne)tetrakis(phosphonic acid) in a Lanthanum(III) Metal-organic Framework	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Inorganic Chemistry Communications	6. 最初と最後の頁 108560-108564
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.inoche.2021.108560	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Yuiko Tasaki-Handa, Shiori Tsuda, Masami Shibukawa, Shingo Saito	4. 巻 140
2. 論文標題 Lanthanide ion exchange modulated via crystalline phase transition of a mixed-metal coordination polymer based on bis(4-nitrophenyl) phosphate	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Inorganic Chemistry Communications	6. 最初と最後の頁 109428-109431
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.inoche.2022.109428	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Yuiko Tasaki-Handa, Shiori Tsuda, Masami Shibukawa, Shingo Saito	4. 巻 37
2. 論文標題 Alkali Metal Ion-exchange in a Metal-Organic Framework Based on Lanthanum and 1,4-Phenylenebis(methylidyne)tetrakis(phosphonic acid)	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Analytical Sciences	6. 最初と最後の頁 1835-1837
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.2116/analsci.21N022	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計4件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 津田菜里, 半田友衣子, 渋川雅美, 齋藤伸吾
2. 発表標題 ランタノイド(III)-リン酸エステル配位高分子を用いる特異的なランタノイド相互イオン交換反応
3. 学会等名 第34回日本イオン交換研究発表会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 津田 菜里, 半田 友衣子, 渋川 雅美, 齋藤 伸吾
2. 発表標題 セリウム()-リン酸エステル配位高分子を用いる重希土類に特異的なイオン交換反応
3. 学会等名 日本分析化学会第68年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 渋谷 和樹, 吉川 真帆, 半田 友衣子, 齋藤 伸吾
2. 発表標題 鉄()と1,3,5-ベンゼントリカルボン酸が形成する多孔性配位高分子を固定相に用いるLCでの物質保持の評価
3. 学会等名 第37回イオンクロマトグラフィー討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Yuiko Tasaki-Handa
2. 発表標題 Cation exchange in lanthanide-phosphoester crystalline coordination polymers with exceptional selectivities
3. 学会等名 The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2021
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 植村卓史, 森良平, 田中俊輔, 岡田健司, 高橋雅英, 草壁克己, 道田航, 永井杏奈, 原口知之, 大谷政孝, 渡邊哲, 宮原稔, 大橋卓史, 高嶋洋平, 赤松謙祐, 鶴岡孝章, 芳賀正明, 松山清, 奥山哲也, 半田友衣子	4. 発行年 2019年
2. 出版社 技術情報協会	5. 総ページ数 639
3. 書名 P C P / M O F および各種多孔質材料の 作り方, 使い方, 評価解析	

〔産業財産権〕

〔その他〕

埼玉大学 理工学研究科 齋藤研究室 業績 http://www.apc.saitama-u.ac.jp/bunseki/accomplishments.html http://www.apc.saitama-u.ac.jp/bunseki/index.html 埼玉大学研究者総覧 http://s-read.saitama-u.ac.jp/researchers/pages/researcher/GCLWwYgu#books_articles_etc
--

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------