

令和 4 年 6 月 13 日現在

機関番号：12605

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2019～2021

課題番号：19K05645

研究課題名（和文）Isorecticular合成による金属ホスホネートMOFの細孔デザイン

研究課題名（英文）Pore Structure Design of Metal Phosphonate MOFs by Isorecticular Synthesis

研究代表者

前田 和之（Maeda, Kazuyuki）

東京農工大学・工学（系）研究科（研究院）・准教授

研究者番号：60343159

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）：テルフェニル骨格及びテトラフェニルピレン骨格を有しメチレン基を介してホスホン酸基と結合した芳香族テトラホスホン酸を合成し、水熱合成やソルボサーマル合成によりこれらをリンカーとするいくつかのマイクロ多孔性MOFを得た。得られたMOFはいずれも類似した1次元チャンネル構造を有しており、ビフェニル骨格を有するリンカーから得られるMOFと同型（isorecticular）もしくは類似の骨格でチャンネル径が拡大した構造とみなすことができる。

研究成果の学術的意義や社会的意義

多価ホスホン酸架橋配位子を用いた金属ホスホネートMOFは、熱的・化学的安定性に優れることから注目されているものの、ホスホン酸の配位様式の多様さゆえにマイクロ細孔を有する材料が得られにくいことが課題であった。本研究において分子設計された多価有機ホスホン酸を用いることにより、様々な大きさの細孔を有する安定なマイクロ多孔性MOFが得られており、こうしたMOFの母体となりうる構造の設計指針を見出すことができた。

研究成果の概要（英文）：Several novel microporous MOFs were obtained in hydro(solvo)thermal synthesis by using aromatic tetraphosphonate linkers with terphenyl or tetraphenylpyrene moieties. The obtained MOFs have similar one-dimensional channels, which are regarded as frameworks isorecticular or similar to MOFs obtained from the corresponding biphenyl linker with enlarged channel sizes.

研究分野：無機合成化学、無機材料化学、多孔性材料

キーワード：MOF 金属ホスホネート

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

多価ホスホン酸架橋配位子を用いた金属ホスホネート MOF は、熱的・化学的安定性に優れることから注目されている。しかしながら、MOF 合成でよく用いられるカルボキシレート系や 4,4'-ピピリジン等の N-ドナー系のリンカーと比べるとホスホネートリンカーは金属との配位様式が多様であるため、生成する MOF の構造を予測・設計することが困難である。そのため、比較的緻密な 3 次元骨格構造や 2 次元層状構造が得られやすく、マイクロ細孔を有する材料が得られにくいことが課題であった。吸着・分離、固体触媒といった MOF の活用が最も期待される用途にとって、安定なマイクロ細孔構造の構築とその制御は極めて重要である。近年トリホスホン酸を用いたマイクロ多孔性金属ホスホネート系 MOF がいくつか報告されているものの、細孔構造の制御は困難で、多価ホスホン酸をどのようにデザインし、金属種とどう組み合わせれば安定で細孔構造の制御が可能な MOF が得られるのか、材料の設計指針が確立されているとは言えない。

2. 研究の目的

金属ホスホネート MOF は安定性と設計性を両立できる可能性の高い材料系であり、MOF 骨格のフリーのホスホン酸基による固体酸性やイオン交換能が期待できるという特徴もある。一方で、安定で細孔構造の制御が可能な MOF が得られにくいことも事実である。MOF の特徴の 1 つに isorecticular 合成があり、同じ配位様式をとることが可能なリンカー及び金属イオン・クラスターの組み合わせにより、同型構造で細孔サイズ等が異なる一連の MOF を得ることが可能である。この概念を活用するには骨格の拡張に対して立体的・化学的制約のない母体 MOF 骨格を見出すことが重要であるが、金属ホスホネートに関してはそのような可能性を有する母体 MOF 骨格がほとんど知られていない。そこで、分子設計された多価有機ホスホン酸を用いることにより母体となる化学的に安定なマイクロ多孔性 MOF を開発し、isorecticular 合成に基づく細孔構造の制御方法を確立することが本研究の目的である。

3. 研究の方法

まず、テルフェニル骨格を有する新規ホスホネートリンカー TPTMP (図 1a: $n = 1$) を用いることにより、ピフェニル骨格を有する BPTMP (図 1a: $n = 0$) を用いた MOF (例えば図 1b) と同型の isorecticular MOF の合成を検討する。リンカー配位子である OPTMP (図 1a) の合成条件の確立、ならびに種々の金属源を用いた水熱合成法・ソルボサーマル合成法による MOF 合成条件の探索を行う。金属種としてはこれまで BPTMP で比較的結晶性や安定性の高い MOF が得られている金属種を中心に探索する。OPTMP 系リンカーを用いた isorecticular 合成では、リンカーのオリゴフェニル鎖方向のみに細孔を拡大することができるが、それと別に垂直方向への拡大を可能にするため、骨格にテトラフェニルピレンを有する新規ホスホネートリンカーを用い、同様の骨格構造を有する isorecticular MOF の合成を検討する。

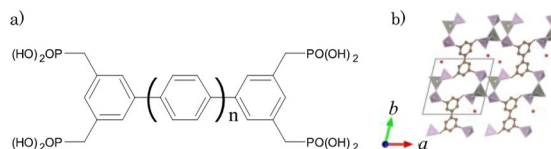


図1 (a) OPTMP と(b) Al MOF ($n = 0$)の構造

4. 研究成果

(1)オリゴフェニル骨格を持つテトラホスホン酸を用いた MOF の Isorecticular 合成

テルフェニル骨格を有しメチレン基を介してホスホン酸基と結合した芳香族テトラホスホン酸(TPTMP)を合成し、水熱合成やソルボサーマル合成によりこれらをリンカーとするいくつかの結晶性 MOF を得た。

1TPTMP · 1Zn(NO₃)₂ · 6H₂O · 2000H₂O の原料組成から 160 の水熱合成を行うことにより結晶性淡黄色粉末の ZnTPTMP-1 を得た。ZnTPTMP-1 の組成は TG-DTA および CHN 元素分析から Zn₂H₄[C₂₂H₁₈(PO₃)₄] · 2H₂O と見積もられた。ZnTPTMP-1 の熱的安定性について、

140 で真空加熱処理を行った後に XRD 測定を行ったところ ZnTPTMP-1 は溶媒である水分子の脱離後においても構造を保持していた。高分解能 X 線回折データを用い、ZnTPTMP-1 の結晶構造解析を行った。これまでに得られている ZnTPTMP-1 の構造モデルから得られた XRD パターンのシミュレーションと測定データは概ね一致している (図 2a)。この構造モデルを図 2b, 2c に示す。ZnTPTMP-1 の結晶構造をピフェニル骨格を有するリンカーから得られた ZnBPTMP-1 と比較す

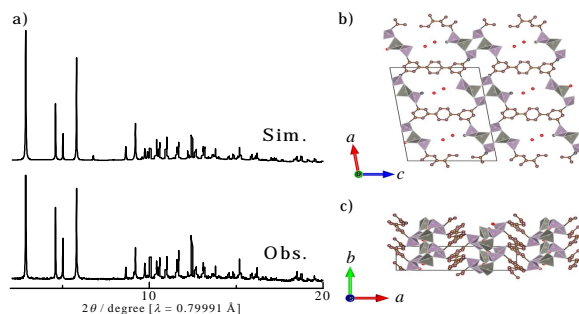


図2 a) ZnTPTMP-1 の XRD パターンと b,c)結晶構造

ると、Znの配位環境は同じであるがZnBPTMP-1はZnがホスホン酸基に架橋された二量体を形成しているのに対して、ZnTPTMP-1ではZnが*b*軸方向にホスホン酸基によって架橋されらせん状の1D鎖を形成しており同じトポロジーを持たないことがわかった。しかしながら、これらの構造は共に芳香環が1Dチャンネル方向にスタッキングすることで細孔壁を形成しており、ZnTPTMP-1の1Dチャンネルのサイズは有機配位子の伸長分の拡大が起きていると考えられる。140 で12時間の脱気処理を行った試料について77 KでのN₂吸着測定を行った。吸着等温線はI型を示し、ZnTPTMP-1はミクロ多孔性をもつことが確認された。120 、2時間の前処理を行い77 Kでの窒素吸着測定を行ったZnBPTMP-1はII型の吸着等温線を示すことから、配位子の拡張によって周期構造が拡大され、窒素吸着を示すような多孔性金属ホスホネートが得られたといえる。

1TPMTP・1AlCl₃・6H₂O・2222H₂Oの原料組成を用いて、160 で3日間水熱合成を行うことにより、結晶性の金属ホスホネートAITPTMP-1が生成した。AITPTMP-1は窒素吸着においてII型の吸着等温線を示し、ミクロ孔を有する。しかしその結晶性は低く、結晶構造は決定できなかった。また、合成の再現性が低いという問題もあったが、原料ホスホン酸リンカーのエチルエステルを部分的に残存させて合成に用いることにより、AITPTMP-1とほぼ同じXRDパターンを与える安定性の高い結晶性試料を再現性良く得ることができた。再現性の悪さは原料エステルの加水分解状態の違いを反映していた可能性がある。そこでAITPTMP-1の結晶性向上を目指して合成条件の検討を行った結果、1TPMTP・1AlCl₃・6H₂O・2000H₂O・5NH₄Fの仕込み比で160 で3日間水熱合成を行うと結晶性の金属ホスホネートAITPTMP-Fが得られた。AITPTMP-FとAITPTMP-1のX線回折パターンを比較すると、若干の回折線のシフトはあるものの、生成物中にフッ素をほとんど含まず、組成やMAS-NMR等からも同型構造であると考えられる。また、AITPTMP-Fは結晶性の向上により特に高角側の回折線の分解能が向上していることが確認された。高分解能X線回折データを用いてAITPTMP-Fの結晶構造解析を行った結果、6配位のアルミニウム核がホスホネート架橋により形成した1次元鎖の間をTPTMP配位子が架橋し、その芳香族部位がスタックして細孔壁を形成した1次元チャンネルを有することがわかった。この結晶構造から予想される細孔容量はAITPTMP-1の窒素吸着容量と概ね一致した。AITPTMP-Fの結晶構造はBPTMPを用いて合成されたAIBPTMP-1と同じトポロジーを持ち、isoreticular synthesisによる周期構造の拡大が起きていることが明らかになった。しかし、フッ化物イオンを用いて得られたAITPTMP-Fの熱安定性は低く、窒素吸着等温線の測定はできなかった。

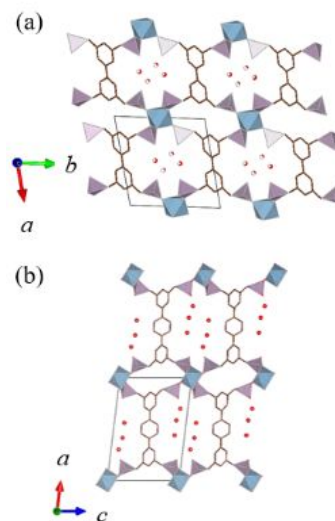


図3 (a) AIBPTMP-1 及び (b) AITPTMP-1の結晶構造

(2)テトラフェニルピレン骨格を持つテトラホスホン酸を用いたMOFのIsoreticular合成

ピレン骨格を含み同様の骨格構造を取りうるテトラホスホン酸配位子TPMPhPy(図4a)を合成し、DMF等を溶媒とするソルボサーマル合成によりアルミニウムや亜鉛を含むMOFを得た。特に、1TPMPhPy・1AlCl₃・6H₂O・1300DMF・1400H₂Oの原料組成を用いて、160 、7日間のソルボサーマル合成により得られたアルミニウムMOF Al-Py-DMFはやや結晶性が低いものの、電子線回折を利用した3D-EDTにより格子定数、空間群を決定することができ、実空間法による結晶

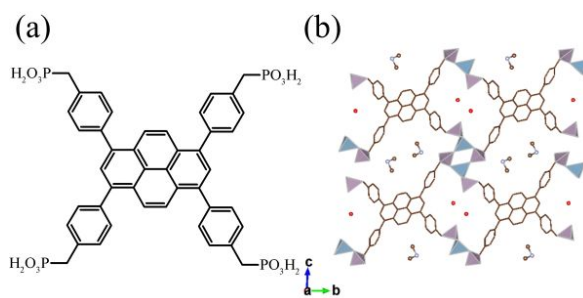


図4 (a) TPMPhPyの構造と(b) Al-Py-DMFのa軸方向の結晶構造

構造モデルの導出、及びRietveld法による構造精密化に成功した。得られた結晶構造(図4b)においては、AlO₄ユニットがホスホン酸基を介して架橋されて生じた1次元鎖を、ピレン誘導体部位が架橋することで三次元骨格を形成し、その間に2種の1次元チャンネルが存在する。こうした構造は、既に得られているBPTMPリンカーと亜鉛からなるZnBPTMP-1と類似したisoreticularな骨格構造を持つことがわかった。2種のうち1つのチャンネルは細孔径が9と見積もられ、ガス吸着が可能なミクロ孔と考えられる。実際に200 で12時間の脱気処理を行ったAl-Py-DMFの77 KにおけるN₂吸着等温線はI型を示し、ミクロ多孔性を有することがわ

かった。また、その細孔容量は $0.12 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ (DR 法)と見積もられ、結晶構造から予想される細孔容量と概ね一致した。前処理後の Al-Py-DMF の XRD パターンによると、回折角のわずかなシフトなどが見られるものの結晶性は維持されていることを確認した。また、脱気温度 300°C においても結晶性およびミクロ多孔性の維持を確認した。さらに、ニトロベンゼンやヘキサフルオロベンゼン等の電子求引性置換基を有する分子に対して著しい消光を示すことが明らかとなり、光学センサーとしての可能性が見出された。

(3) アダマンタン骨格を持つテトラホスホン酸を用いた HOF の合成

isoreticular な骨格とは言えないものの、アダマンタンにビフェニレン基を介してホスホン酸基が4つ結合したリンカー分子を用いた MOF 合成を検討した。この分子は極めて溶解度が低いため結晶性 MOF を得ることはできなかったものの、NMP と共に結晶化させることで大きな周期構造を有する試料 TPBA-NMP を得ることができた。高分解能 X 線回折データを用いて実空間法により TPBA-NMP の初期結晶構造モデルの導出を行ったところ、得られた構造モデルに基づく XRD パターンのシミュレーションと実測パターンは概ね一致していた。TPBA-NMP は 1D チャンネルを有しており、その内部に NMP が存在することから、HOF (Hydrogen-bonded Organic Framework) を形成しているものと考えられる。また、TG-DTA 曲線からは 200°C から 400°C にかけて NMP の脱離と考えられる重量減少が確認された。そこで、 200°C 、12 時間での真空加熱処理を行ったところ、TPBA-NMP は加熱処理後も元の水素結合ネットワークを維持していた。この試料に対して 77 K での窒素吸着測定を行ったところ、I 型の吸着等温線が得られ、ミクロ孔の存在が確認された。また、ケトンのアセタール化反応において固体酸触媒として働き、基質による活性の違いがみられたことから、形状選択性有機固体触媒として有望であると期待される。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Nomi Masafumi, Morita Masashi, Kondo Atsushi, Maeda Kazuyuki	4. 巻 61
2. 論文標題 Interlayer Modification of a Layered Silicate RUB-18 with 4-Phosphonophenylsilane and Its Surface Acidic Functions	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Inorganic Chemistry	6. 最初と最後の頁 5255 ~ 5261
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acs.inorgchem.1c03795	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 該当する

〔学会発表〕 計6件（うち招待講演 1件/うち国際学会 2件）

1. 発表者名 Kazuyuki Maeda, Hiroaki Minta, Atsushi Kondo, Shogo Kawaguchi
2. 発表標題 Elucidation of Nitrogen Adsorption Behaviour of AlMepO-alpha by In-situ Powder X-ray Diffraction Study
3. 学会等名 FEZA2021（国際学会）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Kazuyuki Maeda
2. 発表標題 Topotactic Pillaring of Layered Metal Phosphonates and Phosphates to Zeolitic Frameworks
3. 学会等名 International Conference on Materials Science and Engineering 2021（招待講演）（国際学会）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 鳥居真那、佐藤岳、Junyan Li、森田将司、近藤篤、Jihong Yu、寺崎治、前田和之
2. 発表標題 ピレン骨格を有する多孔性金属ホスホネートMOFの構造と性質
3. 学会等名 日本ゼオライト学会ゼオライト研究発表会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 淵田克由、森田将司、前田和之
2. 発表標題 アダマンタン骨格を有するテトラホスホン酸を用いた新規HOFの合成と特性
3. 学会等名 日本ゼオライト学会ゼオライト研究発表会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 文倉篤志、首藤大輝、近藤篤、前田和之
2. 発表標題 芳香族テトラホスホン酸を用いたisorecticular synthesisによるMOFの合成
3. 学会等名 日本ゼオライト学会第35回ゼオライト研究発表会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 佐藤岳、近藤篤、前田和之
2. 発表標題 ピレン骨格を有する多孔性金属ホスホネートの合成
3. 学会等名 日本ゼオライト学会第35回ゼオライト研究発表会
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

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			
中国	上海科学技術大学	吉林大学		