

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 3 日現在

機関番号：12605

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24550230

研究課題名(和文) 金属 多価ホスホネート層状構造を基にしたナノスペース材料の創製

研究課題名(英文) Development of nanospace materials based on layered metal multifunctional phosphonate structures

研究代表者

前田 和之 (Kazuyuki, Maeda)

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) 4,300,000円

研究成果の概要(和文)：無機層状物質において確立された方法論を用い、層状金属多価ホスホネートの層構造を基にしたナノスペース材料を開拓することを本研究の目的とした。層状亜鉛ホスホネート化合物への界面活性剤の層間挿入・層剥離を経て単層ナノシートの基板固定化に成功し、元の化合物の局所構造が保持されていることを確認した。また、一定の層構造を有し有機カチオンや架橋配位子がピラーとなった層間架橋ミクロ多孔体を合成し、結晶構造及びガス吸着挙動を解明した。

研究成果の概要(英文)：The aim of the research was to develop nanospace materials based on layer structures derived from layered metal multifunctional phosphonates by using strategies established in inorganic layered materials. Monolayer nanosheets obtained via intercalation of surfactants in a layered zinc phosphonate and the subsequent exfoliation were successfully immobilized on substrates. It was also confirmed that the local structure of the original layered compound was retained throughout the nanosheet formation. Microporous pillared layered materials with specific layer structures and pillars such as organic cations and pillaring ligands were prepared, the crystal structures and adsorption properties of which were revealed.

研究分野：無機材料化学

キーワード：多孔体 無機有機ハイブリッド 金属ホスホネート ナノシート MOF

1. 研究開始当初の背景

平滑な表面と nm オーダーの厚さを持つナノシートは、単層ないしは数層程度の厚さを持つものが得られているが、グラフェン誘導体を除くとシリケート系粘土鉱物や金属酸化物、硫化物、ホスフェート等の無機層状化合物の層剥離によるものがほとんどであった。ナノシートは層間架橋多孔体、規則性メソ多孔構造、ナノチューブ等、様々なナノ細孔を有するナノスペース材料への変換が可能なナノパーツとしても重要と期待された。

研究代表者らは 1,3,5-ベンゼントリホスホン酸 ($C_6H_3(PO_3H_2)_3$: BTP)、亜鉛源、及び 4,4'-ピピリジル(bpy)または水酸化テトラメチルアンモニウム(TMA)の混合溶液から水熱合成により得られる化合物 ZBP が、層内部に有機部位が存在し、ホスホネート基が層表面を覆う類例のない無機有機ハイブリッド層構造を有し、構造上は β -リン酸ジルコニウム等に代表される層状ホスフェートに類似した特徴を有することを見出していた。実際に ZBP の層構造を保持したままで長鎖アルキル 4 級アンモニウムカチオンをインターカレートでき、エタノールに分散して透明なコロイド溶液となる。さらに、この溶液を疎水化基板に滴下することで、AFM により界面活性剤で表面が被覆された単層ナノシートと考えられるシート構造が観察された。また、ZBP を塩化カリウム等の水溶液で処理することにより、イオン交換が起きるだけでなく、ZBP 層の一部が溶解して発生したと考えられる亜鉛イオンが ZBP 層間を架橋し、新規 3 次元オープンフレームワーク ZBP-K に変化することが明らかになった。このように無機ナノシートと同様に ZBP 層をナノパーツとして用いることにより、様々なナノスペース材料に変換できる可能性が見出されるに至った。

2. 研究の目的

ZBP は層状シリケートやホスフェート等の既往の無機層状化合物と類似の構造的特徴を有するため、その反応性についても共通性があると考えられた。こうした無機層状化合物からの層間架橋多孔体、規則性メソ多孔構造、ナノチューブ等、様々なナノスペース材料への変換については多くの研究例がある。そこで、無機層状化合物において利用可能な方法論を参考に、ZBP や類似の層状金属多価ホスホネートを用いて、その層構造を保持したままナノシート積層体、層間架橋多孔体、メソ多孔体等のナノスペース材料に変換する方法について検討することを本研究の目的とした。

層剥離 ZBP は有機基を骨格内部に組み込んだユニークな無機有機ハイブリッドナノシートであり、それ自身も顕著な面内構造異方性など無機ナノシートには見られない特徴を有するので、本研究では ZBP 単層ナノシートを基板上に固定化する条件を確立し、単層

ナノシートの確証を得てその物性評価を試みる。こうしたアニオン性の無機有機ハイブリッドナノシートは、無機ナノシートと同様に、他のカチオン等を層間に保持した再積層や、層状複水酸化物(LDH)から得られるカチオン性無機酸化物ナノシートとの交互積層が可能であると期待されるので、その積層条件を検討する。また、前述のように、塩化アルカリ存在下で亜鉛イオンが ZBP 層間を架橋して 3 次元オープンフレームワークを形成することがわかっているが、現状では ZBP 層が一部溶解しているものと考えられる。ZBP 層の溶解を抑制できるようなイオン交換条件の検討とともに、他の遷移金属イオンによる層間架橋構造の構築を試み、有機多座配位子等も活用してさらに層間を拡張した多孔体に展開させる。また、界面活性剤を用いたメソ多孔体への変換も検討する。現状ではナノシート化できる層状化合物は ZBP のみが見出されているが、同様の層構造は BTP と亜鉛以外の金属の組み合わせのほか、ピフェニル、ピレン等の剛直で平面性の高い芳香族多価ホスホン酸を用いても得られると考えられ、既に多価ホスホン酸をいくつか予備的に合成している。本研究ではこうした金属多価オルガノホスホネート層状化合物についても合成、構造解析を行い、ナノシート化、積層制御、層間架橋、メソ多孔体化等を検討する。

3. 研究の方法

(1) 新規層状金属ホスホネートの合成

BTP のほか、ピフェニル、ピレン等の芳香族分子を骨格とする多価ホスホン酸配位子を合成し、亜鉛、アルミニウム等の金属源、及びカチオン性有機添加物等とともに水熱合成法により金属オルガノホスホネートを合成する。単結晶 X 線構造解析、もしくは粉末 X 線回折データを用いた未知結晶構造決定及び Rietveld 法による精密化により結晶構造を決定する。また、層状構造や 3 次元オープンフレームワークが得られた場合には、化学的・熱的安定性、インターカレーション・イオン交換特性、ガス吸着特性等について評価する。

(2) 金属ホスホネートナノシートの調製と積層制御

ZBP 等の層状金属ホスホネートに有機カチオン等をインターカレートさせ、層剥離により金属ホスホネートナノシート分散液を調製する。また、シリコン等の基板表面を適切なシランカップリング剤やポリカチオンポリマーで修飾し、単層状態でナノシートを固定化する方法について検討する。主に AFM を用いて単層ナノシートが得られていることを確認する。また、固定化ナノシートの表面を被覆している界面活性剤の除去、分子性カチオン等との交互積層による積層制御等を試みる。AFM のほか、XRD や放射光を用いた

薄膜 XRD 等による評価と併せて積層構造の確認を行う。

(3) 金属ホスホネート層間架橋多孔体・メソ多孔体の創製

層状金属ホスホネートを出発原料とする層間架橋多孔体への変換について検討する。層間架橋多孔体のイオン交換特性について ICP 等を用いて評価するとともに、結晶構造解析によりその選択性の発現機構を調査する。さらに、リチウムイオンやプロトンのようなイオン半径の小さなカチオンと交換することにより、水素や二酸化炭素等の小分子を吸着できる細孔が発現しないか、ガス吸着等により評価する。

(4) オルガノホスホネート層間の多座配位子架橋による多孔体構築

ナノシート層間架橋の際に、遷移金属イオンに加えて、金属に安定に配位し剛直な架橋構造を構築できる多座配位子を添加することにより、層間を拡張した層間架橋多孔体を構築する。安定性の高い化合物については結晶構造解析及びガス吸着により評価を行い、ガス吸着・分離特性を調査する。

4. 研究成果

(1) 新規層状金属ホスホネートの合成

・BTP、亜鉛源、bpy より ZBP-bpy と異なる骨格組成比の新規層状ホスホネート化合物 ZBP2-bpy が得られ、単結晶 X 線構造解析により結晶構造を決定した。図 1 に示すように、どちらの構造においても、金属ホスホネート層間にカチオン化した bpy 分子が存在しており、層表面をホスホネート基が覆っていることは共通している。しかしながら、ZBP-bpy の層内では BTP のベンゼン環（赤丸部）が層に垂直に配向しているのに対し、ZBP2-bpy ではベンゼン環が層に平行に配向している点で異なっている。

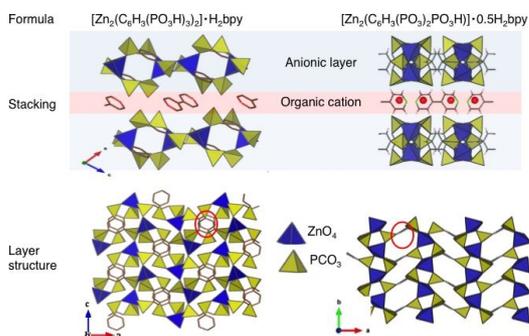


図 1 ZBP2-bpy(左)及び ZBP-bpy(右)の構造

・BTP と硝酸ランタンを原料とする水熱合成法により新規層状ホスホネート化合物 LBP-II が得られ、粉末 X 線構造解析により結晶構造を決定した（図 2 左）。凹凸を有する層構造を有しており、層表面に存在するホスホネート基同士の層間水素結合により 3 次元構造が保持されていることがわかった。La

源に Eu 源や Tb 源を混合させることにより、LBP-II の結晶構造を保持したままで Eu³⁺や Tb³⁺をドーピングさせることができた。また、BTP とランタニド塩 (Ln: Ce, Pr, Nd) を用い、bpy 共存下で LBP-II と同様に水熱合成させることにより結晶性化合物 (LnBP-bpy) を得た。LnBP-bpy の粉末 X 線構造解析より、LBP-II と同じ骨格トポロジーで 6 配位の Ln を含む層構造を有し、層間に bpy がカチオンとして存在していることが明らかになった（図 2 右）。

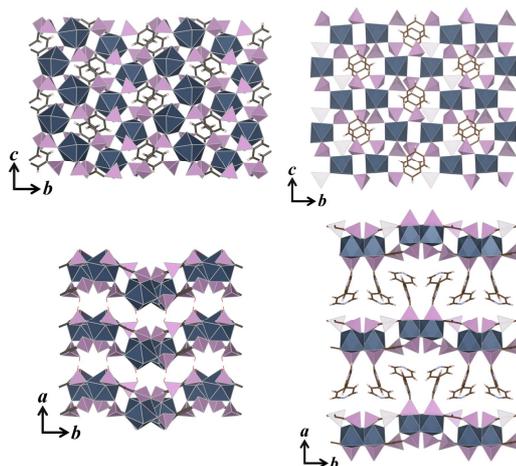


図 2 LBP-II(左)及び LnBP-bpy(右)の構造

・ピレンテトラホスホン酸を用い、ジアルキルホルムアミドを溶媒とするソルボサーマル法により得られた結晶性 Mg ホスホネートが強い蛍光発光を示した。結晶構造解析より、縮合度の高いフレームワーク形成には至っていないが、水和した Mg イオン及び溶媒の熱分解により生じた有機アンモニウムカチオンの存在により、結晶内でピレン環間の距離が増大したためであることがわかった。・3,3',5,5'-ビフェニルテトラホスホン酸や 3,4',5-ビフェニルトリホスホン酸等の多価ホスホン酸を合成し、種々の金属源と結晶性生成物を得たが、単相で得られて結晶構造決定に至ったものは少なく、層剥離の可能性が考えられる層状構造を有するものは見出されなかった。

(2) 金属ホスホネートナノシートの調製と積層制御

・ZBP-bpy に臭化ステアリルトリメチルアンモニウム (C18Br) をインターカレートさせた (ZBP-C18) 後にエタノール中で層剥離させた ZBP NS 分散液を、オクチルシリル基で疎水化した Si 基板にスピコートして AFM で観察した。観察された NS の厚さをプロットしたところ、図 3 に示すように最も薄い厚さは 6 nm であり、これは約 1 nm の厚さの ZBP 層表面を両側とも界面活性剤が修飾した NS を観察したものと考えられる。より厚いものでは概ね 3.5 nm ずつ厚さが増加していたが、この間隔は ZBP-C18 の層間隔に相当する。したがって観測された AFM は ZBP-C18 の構造を

保持したままで層剥離ができていることを示唆している。また、Si 基板上に poly (diallyldimethylammonium chloride) (PDDA) を修飾して同じ NS 分散液をスピンコートさせた場合には、最も薄い厚さ 3.5 nm が観察され、やはり 3.5 nm ずつ厚さが増加していた。これは単層 ZBP NS を被覆している界面活性剤のうち片面のみが PDDA とイオン交換して除去され、基板上に固定化されたものと考えられる。ZBP2-bpy についても ZBP-bpy と同様の手順で C18Br のインターカレーション、層剥離、基板上への固定化を行うことができ、AFM より ZBP と同様に単層とみられる厚さ 6 nm の NS を確認した。

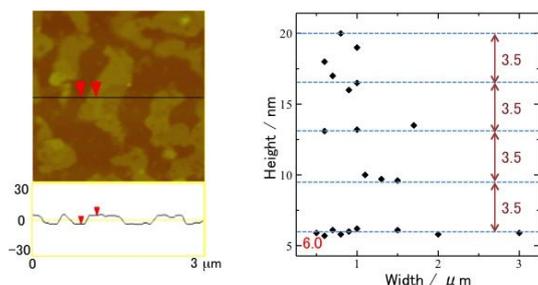


図3 ZBP-C18 NS の AFM 像(左)及び観察された NS の厚さ(右)

ZBP-C18 の層剥離により得られた ZBP NS を Si 基板上に固定化した試料の in-plane XRD を測定したところ回折線が観測され、指数付けには至らなかったものの、結晶性を保持していることが確認された。また、原料の ZBP-bpy、ZBP-C18、ZBP-C18 NS エタノール分散液、及び Si 基板上積層 NS のそれぞれについて XAFS 測定を行ったところ、いずれの試料もよく類似した XANES 及び EXAFS を与えることから、インターカレーション及び層剥離の過程において元の層構造の短周期構造が保持されていることが確認された。一方、ZBP2-bpy は明らかに ZBP-bpy と異なる XAFS パターンを与えたが、C18Br のインターカレーションにより ZBP-bpy とほぼ同様の短周期構造に変化し、層剥離後もその構造が保持されていることがわかった。したがって、ZBP2-bpy は C18Br インターカレーション時に層構造が ZBP-bpy に近い構造へと変化し、AFM により観測された NS は実質的には ZBP-C18 NS と同様の構造であると推定される。

・DMF 中で超音波処理することにより LBP-II の NS への層剥離に成功した。AFM で観測された最も薄い NS (図4) は 1.3 nm の厚さであり、結晶構造より単層の NS を観察したものと考えられる。これは報告時では結晶の層剥離による初の金属ホスホネートナノシート

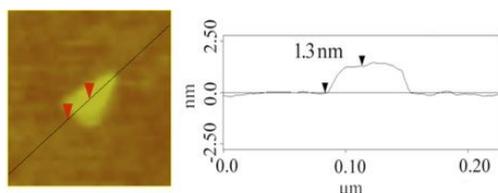


図4 LBP-II(左)及び LnBP-bpy(右)の構造

である。また、Eu や Tb をドープした LBP-II の層剥離により、蛍光性を示す NS コロイドが得られた。

Ln-bpy にカチオン性界面活性剤や TMA カチオンをインターカレートさせ、有機溶媒中で層剥離させることができた。AFM により NS を観察した。

(3) 金属ホスホネート層間架橋多孔体・メソ多孔体の創製

層状 ZBP を MCl (M=K, Rb, Cs) 水溶液中で処理することにより、層間有機物のイオン交換が起きるだけでなく、一部溶解した Zn イオンが層間を架橋して新規 3D オープンフレームワーク化合物 (ZBP-M) に変換される。これらの結晶構造は粉末 X 線結晶構造解析により解明され、いずれも空間群が異なるものの同じトポロジーの 3D 骨格を有し、細孔内 (骨格外) のアルカリ金属カチオンは骨格酸素や水分子との水素結合により保持されていた。NaCl 水溶液を用いた場合には、層状 ZBP から直接 3D オープンフレームワークには変換できなかったものの、ZBP-K の骨格構造を保持したままで細孔中の K^+ イオンを Na^+ や NH_4^+ イオンでイオン交換することができた。 H^+ 型ゼオライトと同様に NH_4^+ 型 ZBP を加熱してアンモニアを脱離させ H^+ 型への変換を試みたが、アンモニア脱離にともなって結晶性が失われた。 NH_4^+ 型のイオン交換選択性について検討したところ、 Rb^+ 及び Cs^+ に対し高いイオン交換選択性を示した。

ランタニド源 (Ln: Ce, Pr, Nd), BTP、1,4-ジアザピシクロ [2.2.2] オクタン (dbo) の混合溶液から水熱合成により LBP-II と同じトポロジーの層構造を有する有機層間架橋体 (LnBP-dbo) が得られた (図5左)。真空前処理後の LnBP-dbo では窒素、二酸化炭素、及び水素吸着を示し、ミクロ多孔性であることがわかった。LnBP-dbo は真空処理による層間水の除去により、結晶構造の対称性が低下するものの、高い結晶性及び骨格構造が保持されていることが確認された (図5右)、dbo が配位子として層内の金属イオン間を架

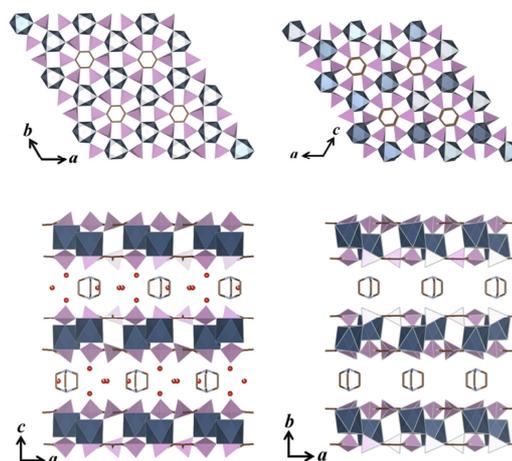


図5 Ce-dbo(左)及びその真空処理後(右)の結晶構造

橋しているタイプの MOF が多く知られているが、LnBP-dbo では dbo はカチオンとして層間を架橋しているにもかかわらず、高い結晶性と規定されたミクロ孔を有している。

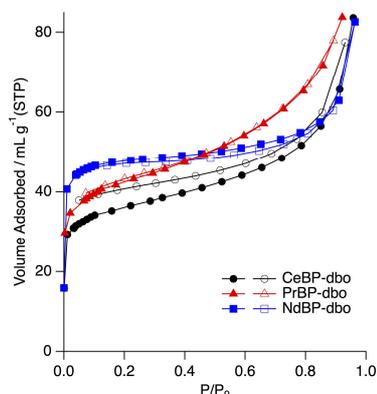


図6 Ln-dbo (Ln: Ce, Pr, Nd) の 77 K における窒素吸着等温線

(4) オルガノホスホネート層間の多座配位子架橋による多孔体構築

BTP、銅源、及び bpy 等の N ドナー型架橋配位子を原料とする水熱合成により結晶性金属ホスホネートを得た。互いに類似した銅ホスホネート層構造を有し、配位子として 1,4-ピラジンをを用いた場合にはピラードレイヤー構造にならなかったが、その他の N ドナー二座配位子を用いた場合には、配位子の分子長及びコンフォーメーションにより異なる層間距離を有する一連のピラードレイヤー化合物が得られた(図7)。結晶構造からはピラー間にミクロ孔の存在が予想された。結晶構造から見積もられた細孔径はいずれも窒素の分子径(kinetic diameter)より大きかったが、真空脱気後の試料はいずれも窒素を吸着しなかった。しかし、CO₂及び窒素分子より大きな分子径を有するエタノールを吸着することから、脱ゲストに伴いパーマnentな細孔を持たない相へと変化し、ゲスト種によってはホストの構造変化を伴って細孔への吸着を起こすものと考えられる。



図7 CuBP-bpy(左)、CuBP-bpe(中)、CuBP-bpp(右)のピラードレイヤー構造(層間ゲスト種は省略)

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者に

は下線)

〔雑誌論文〕(計 5 件)

- 1) A. Kondo, T. Satomi, K. Azuma, R. Takeda, K. Maeda, "New layered copper 1,3,5-benzenetriphosphonates pillared with N-donor ligands: Synthesis, crystal structures, and adsorption properties", *Dalton Trans.*, accepted for publication. DOI: 10.1039/C5DT01137J (査読有り)
- 2) T. Araki, A. Kondo, K. Maeda, "Ordered Microporous Layered Lanthanide 1,3,5-Benzenetriphosphonate Pillared with Cationic Organic Molecules", *Chem. Eur. J.*, **21**, 6257-6264 (2015). DOI: 10.1002/chem.201406518 (査読有り)
- 3) K. Maeda, R. Takamatsu, M. Mochizuki, K. Kawawa, A. Kondo, "Formation of Zeolite-like Zinc 1,3,5-Benzenetriphosphonate Open-Frameworks by Topotactic Pillaring of Anionic Layers", *Dalton Trans.*, **42**, 10424-10432 (2013). DOI: 10.1039/C3DT33037K (査読有り)
- 4) T. Araki, A. Kondo, K. Maeda, "The First Lanthanide Organophosphonate Nanosheet by Exfoliation of Layered Compound", *Chem. Commun.*, **49**, 552-554 (2013). DOI: 10.1039/C2CC36703C (査読有り)
- 5) 近藤篤, 前田和之, 「無機-有機ハイブリッドナノシートの創製」, 表面, 51, 307 (2013). (査読なし)

〔学会発表〕(計 13 件)

- 1) Dam Thien Ngan, Atsushi Kondo, Kazuyuki Maeda, "Anionic Hybrid Nano-sheets Obtained from Delamination of Layered Metal Organophosphonates", MOF2014 (2014年9月30日、神戸・神戸国際会議場)
- 2) Kazuyuki Maeda, Yuichi Kurata, Tsutomu Yamazaki, "Influence of Amine Additives in Preparation of Zinc Carboxymethylphosphonate Open-frameworks", FEZA2014 (2014年9月10日、ドイツ・ライプツィヒ・ライプツィヒ大学)
- 3) 菅原徳朗, 荒木孝啓, 近藤篤, 前田和之, 「層状ランタニド 1,3,5-ベンゼントリホスホネートへのインターカレーション及びその層剥離」日本化学会第 94 春季年会(2014年3月30日、名古屋・名古屋大学)
- 4) Takahiro Araki, Atsushi Kondo, Kazuyuki Maeda, "Layered Lanthanide 1,3,5-benzenetriphosphonates Pillared with Organic Cationic Species" 17th International Zeolite Conference (2013年7月11日、ロシア・モスクワ・イズマイロボ)
- 5) Dam Thien Ngan, Ryohei Takamatsu, Atsushi Kondo, Kazuyuki Maeda, "Immobilization of Zinc 1,3,5-Benzenetriphosphonate Nanosheet", MCIC2013 (2013年5月11日、東京・早稲田大学)

6) 黒田友也、近藤篤、前田和之、「ピレンテトラホスホン酸金属塩の合成と蛍光挙動」日本化学会第93春季年会(2013年3月24日、草津(滋賀)・立命館大学)

7) 川合哲文、近藤篤、前田和之、「結晶性アルミニウムフルオロオルガノホスホネートの合成と評価」日本セラミックス協会2013年年会(2013年3月19日、東京・東京工業大学)

8) Dam Thien Ngan、高松良平、近藤篤、前田和之、「亜鉛1,3,5-ベンゼントリホスホネートナノシートの固定化」日本セラミックス協会第51回セラミックス基礎科学討論会(2013年1月9日、仙台・仙台国際センター)

9) 荒木孝啓、近藤篤、前田和之、「Nドナー層間架橋配位子を含む希土類1,3,5-ベンゼントリホスホネートの合成と構造」ゼオライト学会第28回ゼオライト研究発表会(2012年11月30日、東京・タワーホール船堀)

10) 里見徳哉、武田理恵、東佳奈未、近藤篤、前田和之、「ピリジン系配位子をピラーとする銅1,3,5-ベンゼントリホスホネートの吸着挙動」ゼオライト学会第28回ゼオライト研究発表会(2012年11月29日、東京・タワーホール船堀)

11) Tokuya Satomi, Atsushi Kondo, Kanami Azuma, Kazuyuki Maeda, "Synthesis of a Novel Microporous Copper 1,3,5-Benzenetriphosphonate and Adsorption of CO₂ and Ethanol" ZMPC2012 (2012年7月31日、広島・アステールプラザ)

12) Kazuyuki Maeda, Ryohei Takamatsu, Miki Mochizuki, Kanako Kawawa, Atsushi Kondo, "Formation of Zeolite-like Open-framework by Spontaneous Pillaring of Zinc 1,3,5-Benzenetriphosphonate Layers on Cation Exchange with Alkali Metal Halides" ZMPC2012 (2012年7月31日、広島・アステールプラザ)

13) Takahiro Araki, Atsushi Kondo, Kazuyuki Maeda, "Preparation of Rare-earth 1,3,5-Benzenetriphosphonates Composed of Hybrid Nanosheet Layers" ZMPC2012 (2012年7月29日、広島・アステールプラザ)

〔その他〕

ホームページ等

1) Layered Zinc 1,3,5-Benzenetriphosphonate MOF and Possible Conversion to Various Nanomaterials

http://www.tuat.ac.jp/~k-maeda/ZBP_Nano material_Conversion.pdf

2) Ordered Microporous Layered Lanthanide 1,3,5-Benzenetriphosphonates Pillared with Cationic Organic Molecules

http://www.tuat.ac.jp/~k-maeda/Araki_ChemEurJ.pdf

6. 研究組織

(1) 研究代表者

前田 和之 (MAEDA KAZUYUKI)

東京農工大学・大学院工学研究院・准教授

研究者番号：60343159

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

近藤 篤 (KONDO ATSUSHI)

東京農工大学・大学院工学研究院・助教

研究者番号：60533619