

令和 4 年 6 月 10 日現在

機関番号：34506

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2019～2021

課題番号：19K05661

研究課題名（和文）構造変換反応によるサブナノメートル錯体細孔の合理的合成とガスふるい材料への応用

研究課題名（英文）Systematic syntheses of MOFs with sub-nanometer pores by structural transformation reaction for gas sieving

研究代表者

高嶋 洋平（Takashima, Yohei）

甲南大学・フロンティアサイエンス学部・講師

研究者番号：40720652

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,300,000円

研究成果の概要（和文）：現在の化学産業における分離・精製プロセスは、全プロセスの消費エネルギーの40%程度に達する場合もあり、その低エネルギー化に対する社会的ニーズは非常に大きい。低エネルギー化を達成するための一つの方法として多孔体を用いたガス分離技術があり、これまでさまざまな多孔体がいわれてきているが、本研究では、多孔性金属錯体に着目する。多孔性金属錯体はこれまでの多孔体とは異なり、細孔のサイズや形状を容易にコントロール可能であることが大きな特徴があるものの、ガスふるいを可能にするレベルでの精密制御は未だ困難であった。そこで本研究では構造変換反応を用いる新手法によりその精密制御を目指した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

ガスを低コストで分離する方法として分離膜を用いる方法があるが、その方法で分離するためには分離膜内の細孔をサブナノメートルスケールで精密に制御する必要がある。本研究では我々が近年見出した構造変換反応を用いることにより、サブナノメートルサイズの細孔を有した一連の多孔性金属錯体の合成に成功した。ガスの分離は化学産業における重要なプロセスであるが、現在は、蒸留という非常に大きなエネルギーを消費するプロセスに依存している。本研究は、その代替手段である分離膜を用いたガス分離で必要となる多孔性材料の合成につながるものである。

研究成果の概要（英文）：Nowadays, we have used huge amount of energy for separation and purification processes in chemical industry and alternative systems that can work with lower energy are strongly required. Among some alternatives, the system with porous materials is one promising candidate. In this system, the precise control of porous structure is necessary to get applicable performance, but it is still not easy. Along this line, in this work, we have tried to generate a series of metal-organic frameworks with sub-nanometer pores by structural transformation reaction.

研究分野：錯体化学

キーワード：多孔性金属錯体 ガス分離 ふるい 構造変換

### 1. 研究開始当初の背景

現在の化学産業における分離・精製プロセスは、全プロセスの消費エネルギーの 40%程度に達する場合もあり、その低エネルギー化に対する社会的ニーズは非常に大きい。特に、石油化学産業におけるガス分離のほとんどは、莫大なエネルギーを要する低温蒸留法を用いており、低エネルギーで駆動する代替システムは強く求められている。その代替システムの候補の一つが多孔体を利用したガス分離技術であり、用いられる多孔体としてはゼオライトや多孔質シリカなどの無機系物質から多孔質高分子膜などの有機系物質までさまざまなものがある。

数ある多孔体の中でも、金属イオンと有機配位子との自己集合により形成される多孔性金属錯体は、その高いガス吸着・分離特性から近年注目されている材料である。その最大の特徴は、これまでの多孔体にはない高い構造設計性にあり、細孔のサイズや形状、表面特性などが制御されたさまざまな構造体がこれまで報告されている。しかしながら、その構造設計性も万能ではなく、特に、ガスをふるいにかけることが可能なサブナノメートルサイズの細孔を自在に制御し合成することは未だ困難であった。その理由は、構造構築に伴う金属イオンと有機配位子のエントロピー減少が大きな細孔の構築の場合よりもはるかに大きく、それに伴い反応の活性化エネルギーも大きくなってしまつたためである。そのため、これまでの多孔性金属錯体を用いた分離に関する研究においては、ある特定の構造体に対してそのガス分子ふるい効果が検証されることはあっても、最適なサブナノメートルサイズの細孔を積極的に創り出していくという研究は皆無であった。

### 2. 研究の目的

本研究では、多孔性金属錯体を用いてサブナノメートルサイズの細孔を合成する新たな手段として構造変換反応に着目した。構造変換反応とは、結合の切断・再結合を伴ったある構造体から異なる構造体への構造再構築プロセスのことであり、多孔性金属錯体の場合は、細孔サイズの大きな構造から細孔サイズの小さな構造へと構造変換する例が報告されている (*Angew. Chem. Int. Ed.* 2011, 50, 9624.)。構造変換による構造構築では、その変換前後でのエントロピー変化が小さいことが大きな特徴であり、それにより、金属イオンと有機配位子からでは直接構築できないサブナノメートルサイズの細孔を有する構造体も合成

可能になるのではないかと考えた(図1)。

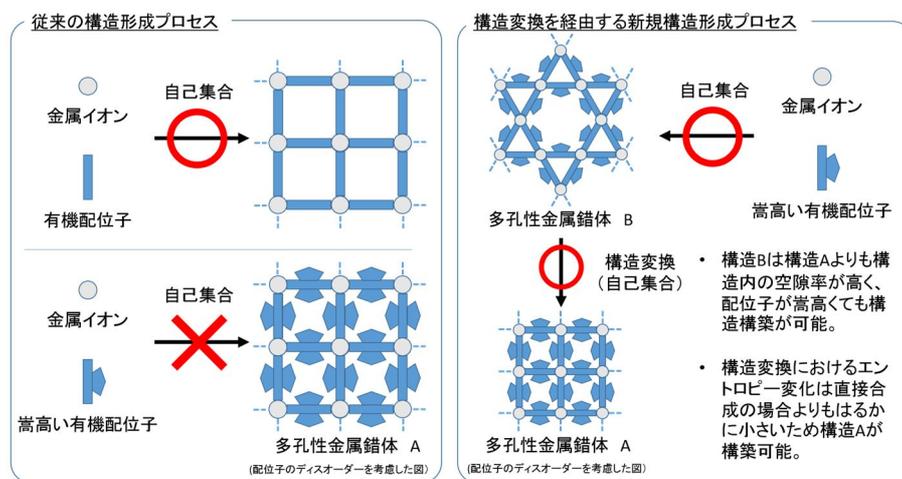


図1. 本研究の概略図

### 3. 研究の方法

本研究では、MIL-101 と名付けられた多孔性金属錯体から同様の構成成分からなる MIL-53 と呼ばれる構造体への構造変換反応を利用することでサブナノメートル細孔を有する構造体の合成を目指した。具体的には、アミド結



図2. 本研究における反応スキーム

合を介した後修飾をほどこした MIL-101 を用いて構造変換を行うことにより、細孔サイズがサブナノメートルスケールで制御された一連の MIL-53 を得ることを目的とした(図2)。得られたサンプルについては、NMR, XRD, TEM などにより評価した。

### 4. 研究成果

まず、MIL-101(Al)-NH<sub>2</sub>を文献の方法により合成したのち、一連のカルボン酸塩化物を用いて後修飾を行った(図3)。後修飾の修飾率については得られたサンプルを分解後NMR測定から算出した。その結果、高いカルボン酸塩化物を用いた場合その修飾率の低下が確認されたが、概ねその修飾率は高かった(表1)。これは、MIL-101が十分な多孔性を有しているためであると考えられる。修飾分子が構造変換反応に与える影響を明確にするため、これ以降については修飾分子の種類ごとに結果を示す。

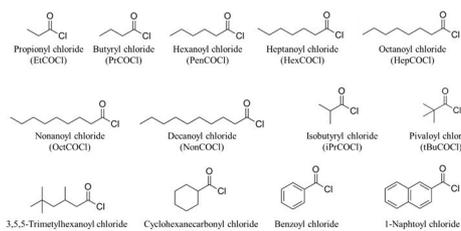


図3. 後修飾で用いた一連のカルボン酸塩化物

Carboxylic acid chloride	Modification yields of MIL-101-NH <sub>2</sub> (%)
Propionyl chloride	100
Butyryl chloride	100
Hexanoyl chloride	100
Heptanoyl chloride	100
Octanoyl chloride	100
Nonanoyl chloride	100
Decanoyl chloride	98
Isobutyryl chloride	100
Pivaloyl chloride	89
3,5,5-Trimethyl hexanoyl chloride	85
Cyclohexanecarbonyl chloride	80
Benzoyl chloride	90
1-Naphthoyl chloride	49

表1. 後修飾の修飾率

### (1)直鎖のアルキル基で修飾された MIL-101

7種類の異なる長さのアルキル鎖で修飾された MIL-101 について XRD 測定を行ったところ、すべてのサンプルについて MIL-101 の構造が維持されており、後修飾によって構造は崩壊しないことが明らかになった(図4(a))。次に、これらのサンプルについて水を用いた構造変換を行ったところ、すべての場合において MIL-53 型構造になるが、オクタノイルクロリド、ノナノイルクロリドおよびデカノイルクロリドを用いて修飾したサンプルの場合は得られる構造の結晶性が非常に低くなってしまうことが分かった(図4(b))。これは、内部まで十分に修飾された MIL-101 型構造においては、修飾部位の立体障害によって MIL-53 構造への変換が大きく阻害されているためだと考えられる。また、XRD のメインの回折ピーク 001 に関して、後修飾をしていないもののシミュレーション回折ピークと比較すると、すべてにおいて、そのピークが低額側にシフトしていることがわかった。このことから、修飾部位の立体障害により MIL-53 型構造は通常の状態よりも少し歪んでいることが示唆された。

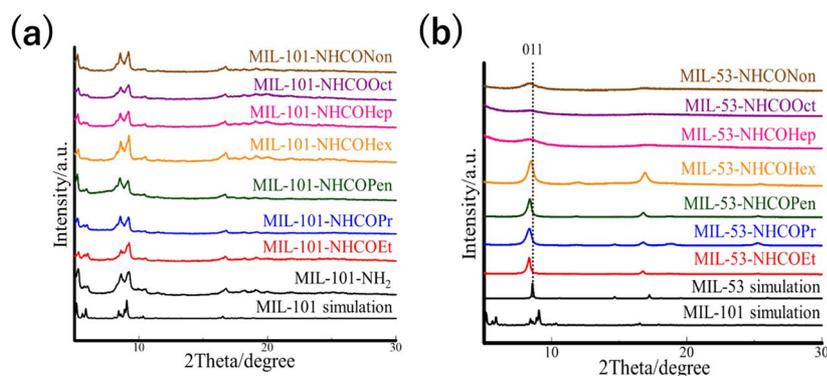


図4. (a) 構造変換前のサンプルの XRD 測定結果。(b) 構造変換後のサンプルの XRD 測定結果

### (2)サイズの異なるアルキル基で修飾された MIL-101

アルキル部位の立体障害が得られる構造に与える影響を評価するために、立体的混み具合のみが異なる3種類のカルボン酸塩化物(プロピオニルクロリド、イソブチリルクロリド、ピバロイルクロリド)を用いて MIL-101-NH<sub>2</sub> に後修飾を行ったところ、すべての系において構造が維持されていることが XRD 測定から明らかとなった(図5(a))。また、後修飾率を NMR 測定結果から算出したところ、プロピオニルクロリドとイソブチリルクロリドを用いた場合は 100%であったが、ピバロイルクロリドを用いた場合は大きな立体障害のため 89%であった(表1)。これらのサンプ

ルに対して水を用いて構造変換を行ったところ、いずれの場合も MIL-53 構造になっていることが明らかとなった(図 5(b))。特に、ピバロイルクロリドを用いて修飾させた場合には、非常に歪んだ MIL-53(DMF)型構造になることが分かった。これは、非常に大きい *tert*-ブチル基が立体障害となり通常の構造をとれなくなっているためであると考えられる。

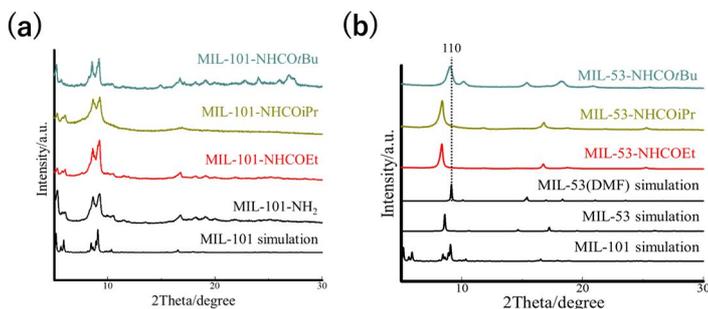


図 5. (a) 構造変換前のサンプルの XRD 測定結果。(b) 構造変換後のサンプルの XRD 測定結果

### (3) 環状のアルキル基とアリアル基の比較検討

サイズが同程度であるがその反応性は大きく異なることが考えられる 2 種類のカルボン酸塩化物(シクロヘキサンカルボニルクロリドとベンゾイルクロリド)を用いて MIL-101-NH<sub>2</sub> に後修飾を行ったところ、構造はともに維持されていることが XRD 測定から明らかとなった(図 6(a))。後修飾率を NMR 測定結果から算出したところ、シクロヘキシル基のほうがフェニル基より立体障害が大きいことが、シクロヘキサンカルボニルクロリドを用いたほうが低修飾率であった(表 1)。これらのサンプルに対して水を用いて構造変換を行ったところ、いずれの場合も MIL-53 構造になっていることが XRD 測定から明らかとなったが、シクロヘキシル基を有しているものの結晶性は低いことが分かった(図 6(b))。前項と同様、立体障害により構造をうまく組むことができなかったことがその原因であると現在考えている。また、これらのサンプルの結晶形態を TEM 測定で確認したところ、シクロヘキシル基の導入されたサンプルはその低い結晶性を反映した結晶形態であることも明らかとなった(図 6(c))。

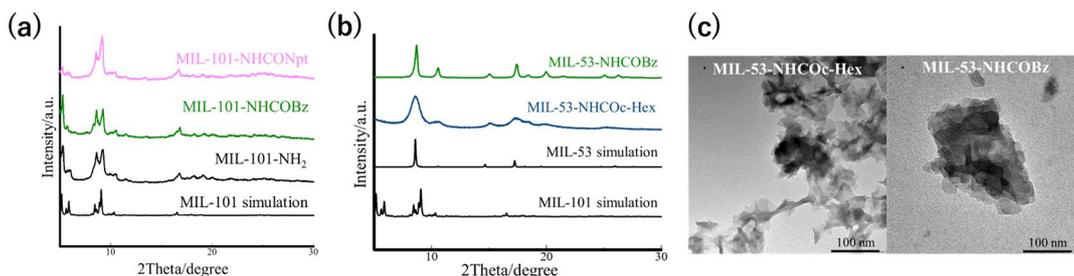


図 6. (a) 構造変換前のサンプルの XRD 測定結果。(b) 構造変換後のサンプルの XRD 測定結果 (c) 構造変換後のサンプルの TEM 画像

### (4) サイズの異なるアリアル基の比較検討

2 種類のアリアル基含有カルボン酸塩化物(ベンゾイルクロリドとナフトイルクロリド)を用いて MIL-101-NH<sub>2</sub> に後修飾を行ったところ、構造はともに維持されていることが XRD 測定から明らかとなった(図 7(a))。後修飾率を NMR 測定結果から算出したところ、その修飾率はナフトイ

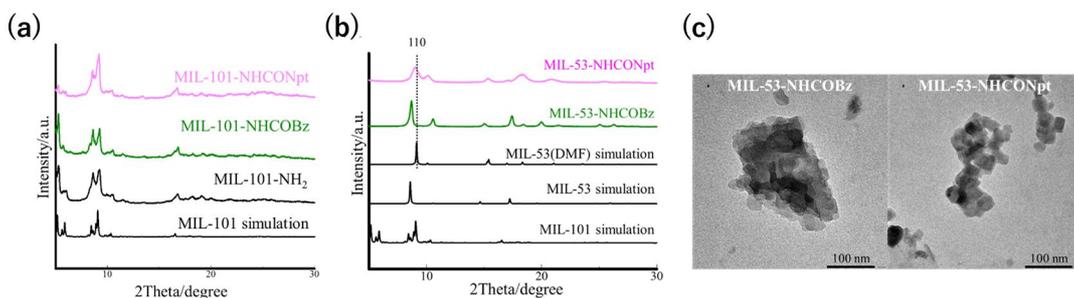


図 7. (a) 構造変換前のサンプルの XRD 測定結果。(b) 構造変換後のサンプルの XRD 測定結果 (c) 構造変換後のサンプルの TEM 画像

ルクロリドの場合に大きく下がることが明らかとなった(表 1)。前項までと同様、この場合も立

体障害がその低下の原因であると考えられる。これらのサンプルに対して水を用いて構造変換を行ったところ、いずれの場合も MIL-53 構造になっていることが XRD 測定から確認されたが、ナフチル基が導入されたサンプルでは *tert*-ブチル基を導入したときと同様、非常に歪んだ MIL-53(DMF)型構造になることが分かった(図 7(b))。立体障害のため通常の構造を取れなくなったことがその原因だと考えられる。また、これらのサンプルの結晶形態を調べるために TEM 測定を行ったところ、アリール基を導入したものは、アルキル基を導入したものよりも明確な結晶形態になることが明らかとなった(図 7(c))。スタッキング相互作用などのアリール基間の相互作用が構造変換をスムーズに進行させる上で重要なのではないかと現在考察している。

#### (5) まとめ

本研究では、後修飾を施した MIL-101 からサブナノメートルの細孔を有している一連の MIL-53 を構造変換反応により合理的に合成することに成功した。通常の合成法では、合成ができないものが多くあり、合成手法の観点からも非常に興味深いものであると言える。現状では、細孔サイズが小さいものの場合、構造の歪みや結晶性の低下が確認されており、今後分離膜として利用していく上においては、このような点は改善していく必要があると考えられる。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計8件（うち査読付論文 8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 Takashima Yohei, Sato Yasushi, Tsuruoka Takaaki, Akamatsu Kensuke	4. 巻 49
2. 論文標題 Controlled syntheses of Ag nanoparticles inside MOFs by using amine-borans as vapour phase reductants	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Dalton Transactions	6. 最初と最後の頁 17169 ~ 17172
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d0dt03259j	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 Takashima Yohei, Sato Yasushi, Kubo Neo, Tsuruoka Takaaki, Akamatsu Kensuke	4. 巻 50
2. 論文標題 Precisely Controlled Reproducible Synthesis of Palladium Nanoparticles inside Metal-Organic Frameworks with H <sub>2</sub> Gas as Reductant: Effects of Framework Crystallinity and H <sub>2</sub> Gas Pressure	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 244 ~ 247
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/cl.200683	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 Tsuruoka Takaaki, Ohhashi Takashi, Watanabe Jumpei, Yamada Rikuto, Hirao Shoya, Takashima Yohei, Demessence Aude, Vaidya Shefali, Veselska Oleksandra, Fateeva Alexandra, Akamatsu Kensuke	4. 巻 20
2. 論文標題 Coordination-Driven Self-Assembly on Polymer Surfaces for Efficient Synthesis of [Au(SPh)] <sub>n</sub> Coordination Polymer-Based Films	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Crystal Growth & Design	6. 最初と最後の頁 1961 ~ 1968
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.cgd.9b01622	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 Ohhashi Takashi, Tsuruoka Takaaki, Takashima Yohei, Akamatsu Kensuke	4. 巻 21
2. 論文標題 Control of the nucleation and growth processes of metal-organic frameworks using a metal ion-doped polymer substrate for the construction of continuous films	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 CrystEngComm	6. 最初と最後の頁 4851 ~ 4854
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C9CE01054H	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 Tsuruoka Takaaki, Hata Manami, Hirao Shoya, Ohhashi Takashi, Takashima Yohei, Akamatsu Kensuke	4. 巻 35
2. 論文標題 Formation of Metal-Organic Frameworks on a Metal Ion-Doped Polymer Substrate: In-Depth Time-Course Analysis Using Scanning Electron Microscopy	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Langmuir	6. 最初と最後の頁 10390 ~ 10396
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.langmuir.9b01676	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 Tsuruoka Takaaki, Miyashita Yuri, Yoshino Ryuki, Fukuoka Myu, Hirao Shoya, Takashima Yohei, Demessence Aude, Akamatsu Kensuke	4. 巻 12
2. 論文標題 Rational and site-selective formation of coordination polymers consisting of d10 coinage metal ions with thiolate ligands using a metal ion-doped polymer substrate	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 RSC Advances	6. 最初と最後の頁 3716 ~ 3720
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D2RA00269H	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 Hirao Shoya, Hamagami Ruho, Ohhashi Takashi, Eguchi Keiichi, Kubo Neo, Takashima Yohei, Akamatsu Kensuke, Tsuruoka Takaaki	4. 巻 23
2. 論文標題 Exploration of structural transition phenomenon in flexible metal-organic framework formed on polymer substrate	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 CrystEngComm	6. 最初と最後の頁 8498 ~ 8505
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D1CE01383A	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 Takashima Yohei, Suwaki Yuya, Tsuruoka Takaaki, Akamatsu Kensuke	4. 巻 -
2. 論文標題 Cooperative catalysis in a metal-organic framework via post-synthetic immobilisation	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Dalton Transactions	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D2DT01544G	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18件（うち招待講演 2件 / うち国際学会 2件）

1. 発表者名 久保音生、高嶋洋平、鶴岡孝章、赤松謙祐
2. 発表標題 疎水化処理を施したMOFを用いたMOF超構造体の構築
3. 学会等名 日本化学会第101春季年会(2021)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 山之内沙綾、高嶋洋平、鶴岡孝章、赤松謙祐
2. 発表標題 構造変換反応を用いた水分散性MOFの合成
3. 学会等名 日本化学会第101春季年会(2021)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 鉄指聖子、高嶋洋平、鶴岡孝章、赤松謙祐
2. 発表標題 多孔性金属錯体内での機能化Pdナノ粒子の合成および触媒性能評価
3. 学会等名 日本化学会第101春季年会(2021)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Yohei Takashima
2. 発表標題 Development of new synthetic methodologies for metal nanoparticle/MOF hybrids
3. 学会等名 日本化学会 第100春季年会 (2020) (招待講演)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Yohei Takashima, Kenji Fukudome, Takaaki Tsuruoka, Kensuke Akamatsu
2. 発表標題 Wrapping Flexible Metal-Organic Framework with Organic Polymers via Site-Specific Radical Polymerization from Its Crystal Surface
3. 学会等名 錯体化学会 第69回討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Atsuto Horikoshi, Yohei Takashima, Takaaki Tsuruoka, and Kensuke Akamatsu
2. 発表標題 Systematic Evaluation on the Structural Transformation Properties of Al-based Metal-Organic Frameworks
3. 学会等名 Okinawa Colloids 2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 堀越篤人、高嶋洋平、鶴岡孝章、赤松謙祐
2. 発表標題 Alベース多孔性金属錯体が示す構造変換特性の系統的評価
3. 学会等名 錯体化学会 第69回討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 堀越篤人、高嶋洋平、鶴岡孝章、赤松謙祐
2. 発表標題 構造変換特性を有する多孔性金属錯体の系統的合成とその評価
3. 学会等名 日本化学会 第100春季年会 (2020)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Yohei Takashima, Seiko Tetsusashi, Takaaki Tsuruoka, Kensuke Akamatsu
2. 発表標題 Syntheses and Catalytic Properties of Pd Nanoparticles/Organic Polymers inside a MOF
3. 学会等名 錯体化学会第71回討論会(2021)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 田中進太郎、高嶋洋平、鶴岡孝章、赤松謙祐
2. 発表標題 多孔性金属錯体が示す特異な構造変換における置換基効果
3. 学会等名 錯体化学会第71回討論会(2021)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 久保音生、高嶋洋平、鶴岡孝章、赤松謙祐
2. 発表標題 疎水性MOFを用いたMOFリキッドマーブルの形成とその評価
3. 学会等名 第72回コロナおよび界面化学討論会(2021)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 山之 沙綾、高嶋洋平、鶴岡孝章、赤松謙祐
2. 発表標題 構造変換反応を利用した水分散性MOFの合成とその評価
3. 学会等名 第72回コロナおよび界面化学討論会(2021)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Neo Kubo, Yohei Takashima, Takaaki Tsuruoka, Kensuke Akamatsu
2. 発表標題 Synthesis and Evaluaiton of New Liquid Marble with Metal-Organic Frameworks
3. 学会等名 INTERFINISH2020 (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 久保音生、高嶋洋平、鶴岡孝章、赤松謙祐
2. 発表標題 疎水性MOF粒子を用いた新規リキッドマーブルの形成とその評価
3. 学会等名 日本化学会第102春季年会(2022)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 山之 沙綾、高嶋洋平、鶴岡孝章、赤松謙祐
2. 発表標題 水分散性を有する多孔性金属錯体の合成とその評価
3. 学会等名 日本化学会第102春季年会(2022)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 覚知匠、高嶋洋平、鶴岡孝章、赤松謙祐
2. 発表標題 アモルファス状態を経由する新規MOF合成法の開発
3. 学会等名 日本化学会第102春季年会(2022)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 田中進太郎、高嶋洋平、鶴岡孝章、赤松謙祐
2. 発表標題 AIベースMOFが示す特異な構造変換における置換基効果
3. 学会等名 日本化学会第102春季年会(2022)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 高嶋洋平
2. 発表標題 金属ナノ粒子 MOF複合体の新規合成法の開発
3. 学会等名 日本化学会第102春季年会(2022) (招待講演)
4. 発表年 2022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