

令和 4 年 6 月 8 日現在

機関番号：13301

研究種目：若手研究

研究期間：2020～2021

課題番号：20K15298

研究課題名(和文) 金属-有機構造体の融解メカニズムの固体NMRを用いた解明

研究課題名(英文) Melting and vitrification of metal-organic frameworks studied by solid-state NMR

研究代表者

栗原 拓也 (Kurihara, Takuya)

金沢大学・物質化学系・助教

研究者番号：50858272

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、ガス分離・貯蔵やイオン伝導等の機能が注目される金属-有機構造体(MOF)のガラス状態がどのように形成されるのか、固体核磁気共鳴分光法(NMR)を用いて研究を行った。新たに合成した2種類のMOFのガラス化のしやすさの差異について、MOFを構成する配位子の分子運動に着目してその原因を解析した。その結果、MOFの配位構造の柔軟性に起因する配位子の運動性が高いほど、ガラス状態を形成しやすいことが明らかとなった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

近年発見されたMOFのガラス状態は、これまで結晶として扱われてきたMOFにガラスとしての新たな特性(成形性、透明性など)を付与し、MOFの材料利用の幅を広げると期待されている。一方で、どのような構造や構成要素を持つMOFがガラス化するかについては不明な点が多く、MOFガラスの作製や新規合成の妨げとなっている。本研究で得られた結果は、新規MOFガラスの設計や探索において有用な知見を与えると期待される。

研究成果の概要(英文)：Metal-organic frameworks (MOFs) are promising solid materials for gas storage and separation, ion conductor, and so on. This work investigated the mechanism of formation of glassy-state MOFs. Solid-state nuclear magnetic resonance (NMR) spectroscopy revealed that MOFs with high glass formability shows high mobility of ligands arising from weakness of coordination bonds and flexibility of coordination structures. Hence, molecular dynamics of MOF ligands would be an important factor for the vitrification of MOFs.

研究分野：物理化学

キーワード：金属-有機構造体 ガラス 固体NMR 分子運動

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

金属-有機構造体 (Metal-organic framework; MOF) は金属イオンと配位子の配位結合からなる結晶性固体として合成され、ガス吸着やイオン伝導といった機能が研究されてきた。近年、一部の MOF が融解し、急冷することでガラス化することが見出された。MOF 結晶の機能性にガラス特有の成形性や透明性が組み合わせることで、MOF の材料としての応用可能性が広がると期待される。しかしながら、MOF ガラスの報告例はまだ多くはなく、ガラス化する MOF の更なる探索や新規設計においては、どのような MOF が融解・ガラス化するのかの理解が必要となる。

### 2. 研究の目的

本研究では、MOF の融解・ガラス化のメカニズムを明らかにすることを目指す。研究においては特に MOF 配位子の動的構造に注目し、分子運動の解析を得意とする固体核磁気共鳴 (NMR) 分光法を構造解析の軸として用いる。得られる知見はガラス化する MOF の探索や設計の指針となると期待される。

### 3. 研究の方法

研究計画時はガラス化する既存の MOF に対して構造解析を行うことを予定していたが、研究課題申請後に申請者の所属機関が変更となったことや、新型コロナウイルスの流行による出張の規制により当初の予定通りに進行できなくなった。その一方で、ガラス化する MOF を新たに見出したため、この新規の MOF の構造解析およびガラス化のメカニズムの解明を軸に研究を進めることとした。MOF のガラス化においては配位結合の強度や配位子の構造の柔軟性が影響することが知られ、これらは配位子の運動性に反映されると考えられる。そこで構造解析においては、X 線回折法から得られる静的・平均的な構造をベースとし、そこに固体 NMR から明らかとなる配位子のダイナミクスやガラス状態での局所構造を取り入れることで、詳細な構造の理解を可能にした。明らかにした静的・動的構造と新規 MOF 結晶のガラス化の振る舞いを結び付けることで、ガラス化の鍵となる構造の要素の理解を試みた。

### 4. 研究成果

#### (1) MOF 結晶の合成および構造解析

ガラス化においては、MOF が熱で分解する温度より低温で融解する必要がある。物質の融点  $T_m$  は融解エンタルピー  $\Delta H$  および融解エントロピー  $\Delta S$  を用いて  $T_m = \Delta H / \Delta S$  と表される。これらパラメータは、ミリング等の機械的な処理によって融液相を経ずに直接ガラス化する場合においても、同様に重要となる。MOF の場合、 $\Delta H$  は配位結合の強さ、 $\Delta S$  は配位子の配位構造の柔軟性・多様性に大きく影響される [N. Ma and S. Horike, *Chem. Rev.* 2022, 122, 4163.]。これらを踏まえ、金属は配位結合が比較的弱い  $d^{10}$  イオンである  $Zn^{2+}$ 、有機配位子は柔軟な炭素鎖を持つ 1,3-bis(4-pyridyl)propane (bpp) を選択した。またアニオン性の配位子として、MOF 結晶を構成する機能的な配位子の一つとして知られる、2 価の 6 フッ化アニオン  $MF_6^{2-}$  に注目し

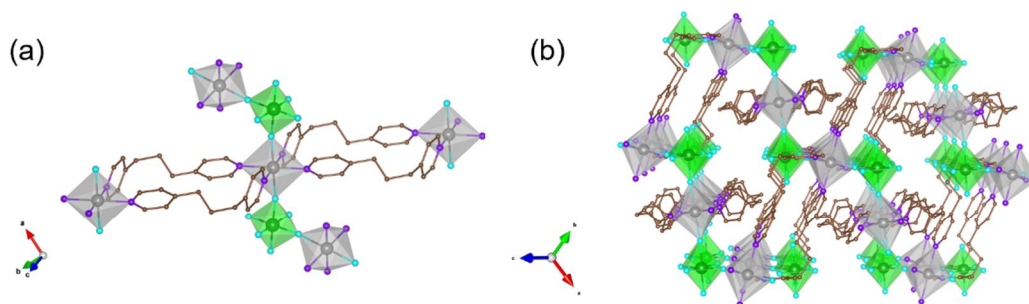


図1. ZnTiの (a)  $Zn^{2+}$  周りの配位構造および (b) 結晶構造。 $Zn^{2+}$  は4つのNと2つのFによる八面体6配位構造を形成し、2つのbppおよびcis型に配位したアニオンによって架橋される。

た。6 フッ化アニオンは中心金属 (M) の種類によって MOF の配位結合の強さに影響を与えることが知られているが [P. Nugent et al., *Chem. Commun.* 2013, 49, 1606.], MOF ガラスの作製において用いられたことは無い。本研究では、 $\text{SiF}_6^{2-}$  および  $\text{TiF}_6^{2-}$  を用いて 2 つの MOF 結晶  $\{\text{Zn}(\text{SiF}_6)(\text{bpp})_2\}$  および  $\{\text{Zn}(\text{TiF}_6)(\text{bpp})_2\}$  (以下、ZnSi および ZnTi) を新規に合成した。単結晶 X 線構造解析および粉末 X 線回折パターンのリートベルト解析より、これらの MOF は同形構造であり、bpp およびアニオンが  $\text{Zn}^{2+}$  を架橋する 3 次元ネットワーク構造を有することが明らかとなった (図 1)。Zn-F 配位結合長は ZnSi が 2.168 Å、ZnTi が 2.140 Å とアニオン種による差が確認された。

続いて、固体  $^{19}\text{F}$  NMR 測定によりアニオン配位子の運動性を解析した。ZnSi ではスペクトルの温度変化が観測され、これは Zn に配位したフッ素と配位していないフッ素の状態が入れ替わる運動、すなわち Zn-F の配位結合が切れ、 $\text{SiF}_6^{2-}$  が回転し、再配位することを示している (図 2a)。室温で測定された信号の線形解析より、この回転運動の速度は  $1 \times 10^4$  Hz 以上と求められた。ZnTi ではスペクトルの温度変化は確認できなかったが、より速度の遅い運動を観測可能な 2 次元交換 NMR により、 $\text{TiF}_6^{2-}$  においても同様の運動の存在を確認した (図 2b)。2 次元スペクトルの解析より、運動の速度は  $3 \times 10^2$  Hz と求められた。明らかになったアニオンの運動は配位結合の脱着を伴うものであり、結合の強度の弱さを示唆するものと言える。これは  $\Delta H$  を小さくし、ガラス化に有利に働くと期待される。またこの運動は、アニオンが様々な向きで配位可能であることを表し、これは  $\Delta S$  を大きくすることにつながる。 $\text{SiF}_6^{2-}$  の方が高い運動性を示したことから、より弱い配位結合を形成しており、したがって ZnSi の方がガラス状態を形成しやすいと予想される。なお、アニオンの運動性から見出される配位結合の強さの差は Zn-F 配位結合長の差と対応していると言える。

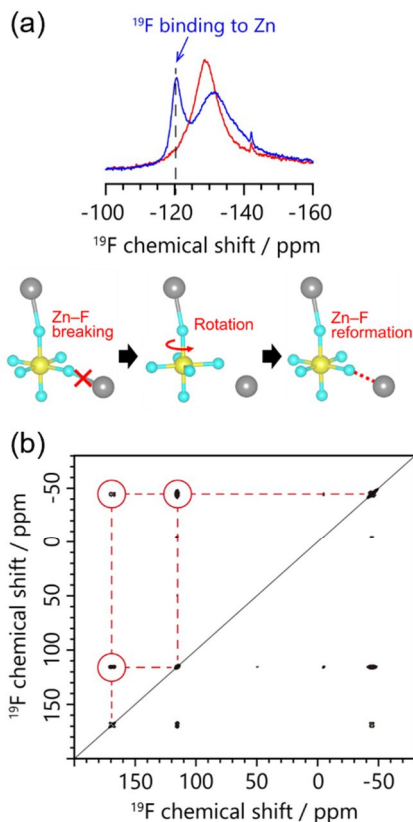


図2. (a) ZnSiの $^{19}\text{F}$  MASスペクトル。室温(赤)および $-13^\circ\text{C}$ (青)下にて測定。下図は $\text{SiF}_6^{2-}$ の運動状態を示す。(b) ZnTiの $^{19}\text{F}$  2次元交換スペクトル。赤丸は $\text{TiF}_6^{2-}$ の運動による $^{19}\text{F}$ の化学状態(Znへの配位の有無)の交換を示す。

### (2) MOF 結晶のガラス化

今回合成した MOF はどちらも融点を示さなかったため、ボールミルによるガラス化を試みた。粉末 X 線回折測定、DSC 測定、および TG 測定によってボールミル後のサンプル (以下、ZnSi-b および ZnTi-b) のキャラクタリゼーションを行った (図 3)。ZnSi-b では回折ピークの消失およびガラス転移点が観測され、ガラス化に成功したことが確認された。ボールミル前後における熱安定性の変化は見られなかった。一方、ZnTi-b ではガラス転移点は確認されたものの、回折ピークが残っており、また熱安定性の低下も確認された。これらより、ZnTi-b は構造の一部はガラス化したものの、結晶も残っており、また構造が壊れた部位も存在すると考えられる。こうしたガラス化の振る舞いの差異は、アニオンの運動性の違いから予想されたものとよく一致している。

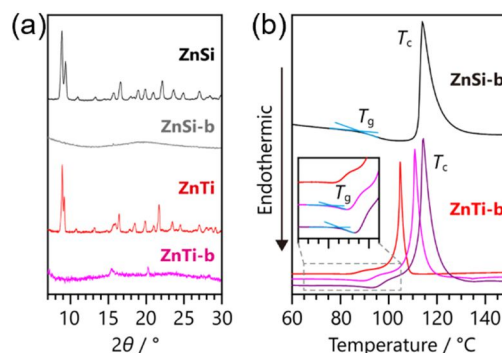


図3. (a) ボールミル前後の MOF の粉末 XRD パターン。(b) ボールミル後の ZnSi-b および ZnTi-b の DSC 測定結果。加熱速度は 10 (黒および赤線), 20 (ピンク), 30 (紫) K/min。

### (3) MOF ガラスの構造解析

ガラス状態における局所構造を固体 NMR 測定により解析した。ZnSi-b の  $^{19}\text{F}$  スペクトルでは、ZnSi と同様、信号の線形の温度変化が観測された。したがって  $\text{SiF}_6^{2-}$  はガラス状態においても運動しており、こうした配位子の運動性によって表される  $\text{Zn}^{2+}$ - $\text{SiF}_6^{2-}$  の配位構造の柔軟性や結合の弱さが結晶のガラス化を促進したと考えられる。ZnTi-b の  $^{19}\text{F}$  スペクトルには結晶およびガラス状態に由来するピークに加え、配位の外れた  $\text{TiF}_6^{2-}$  と帰属される信号が観測された。

これらの結果は粉末 X 線、DSC、および TG 測定の結果と一致する。TiF<sub>6</sub><sup>2-</sup>は SiF<sub>6</sub><sup>2-</sup>と比べてより強い Zn-F 結合を形成するため、配位構造が柔軟に変形できず、ガラス化を妨げたと考えられる。有機配位子 bpp の構造についても解析を行った。<sup>1</sup>H-<sup>13</sup>C 2 次元相関 NMR 測定を行ったところ、ZnSi-b、ZnTi-b 共にコンフォメーションが多少ディスオーダーしつつも配位構造は保たれていることが明らかとなった。<sup>1</sup>H の T<sub>1</sub> 緩和時間測定からは bpp の構造が揺らいでいることが示唆され、このような運動に反映される bpp の骨格の柔軟性が配位結合を保ったまま構造が歪むこと、すなわちガラス化を可能にしたと言える。

#### (4) 結論

以上のように、本研究では 2 種類の新規構造の MOF を合成し、固体 NMR 測定により配位子の分子運動の観点から、両 MOF のガラス化の振る舞いの差異について明らかにした。配位子のダイナミクスは、MOF のガラス化において重要とされるパラメーターである配位結合の強度および配位子の配位構造の柔軟性をよく反映し、したがって MOF のガラス化を検討する上で有用な情報を与えることが示された。また、今回初めて 6 フッ化アニオンを配位子とした MOF ガラスの合成に成功した。MOF ガラスの構造の更なる多様化という点においても、新たな知見をもたらすことができたと考えられる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計2件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 栗原拓也、小原広太郎、堀毛悟史、水野元博
2. 発表標題 フッ化物アニオンを含む配位高分子のガラス化と局所構造解析
3. 学会等名 第69回固体NMR・材料フォーラム
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 小原広太郎、栗原拓也、伊豆仁、田部博康、西山裕介、堀毛悟史
2. 発表標題 2価アニオンを構成要素とする新規MOFガラスの合成とその機能評価
3. 学会等名 第71回錯体化学討論会
4. 発表年 2021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
---------	---------