

金属-有機構造体 (MOF) は、その骨格となる金属イオンと有機配位子の選択により様々な 3 次元立体構造を形成する。これにより、他の材料にはない柔軟な材料設計が可能となるため気体分子の吸脱着剤や貯蔵をはじめ、その応用は多岐にわたる¹。MOF には同じ化学式でありながら多様な結晶構造を示す結晶多形が存在する。例えば、Zn イオン (Zn^{2+}) と benzimidazole (HBIIm) から構成される ZIF-7 は、細孔径の異なる 3 種類の結晶相 (I 相~III 相) を示す²。さらに、 Zn^{2+} と imidazole (HIm) の組み合わせでは 11 種類の結晶多形があり、その内 4 種類はガラス転移を示すことから、新規ハイブリッドガラスとして近年注目されている³。結晶多形はそれぞれ異なる物性を示すため、結晶多形の作り分けと物性評価は重要な課題である。しかし、有機配位子の嵩高さが小さくなるとともに、金属イオンに対する配位様式は複雑化する傾向が見られ、これらの結晶多形を簡便かつ選択的に作り分ける合成方法は確立されていない。本研究では、 Zn^{2+} と種々の imidazolate 系配位子から様々な結晶多形の選択合成法の確立とそれらの物性解明を目指した。

反応溶媒や添加剤など様々な条件検討により、 Zn^{2+} と HBIIm を含む溶液を室温下で混合する簡便な合成法で I 相~III 相の ZIF-7 を作り分けることに成功した (図 1 a)。この合成手法は Zn^{2+} と HIm の組み合わせにも適用可能であり、11 種類の結晶多形の内、ZIF-coi と ZIF-zni の 2 種類の作り分けに成功した (図 1 b)。また、示差走査熱量測定 (DSC) により融点や相転移温度といった観点から各結晶多形の物性評価を行なった。同一の ZIF-7 結晶について、異なるガス雰囲気下で DSC 測定を行ったところ、 N_2 雰囲気下では見られない発熱・吸熱ピークが CO_2 雰囲気下でのみ観測された (図 1 c)。この熱量変化は ZIF-7 の I 相あるいは II 相に対する CO_2 の吸脱着に伴うものと考えられ、ガス吸着を伴う ZIF-7 の結晶相転移に関する新たな知見である。さらに、ZIF-coi の DSC 測定では、ZIF-zni への結晶相転移のみが観測され、ZIF-coi はガラス転移しないことを明らかにした。

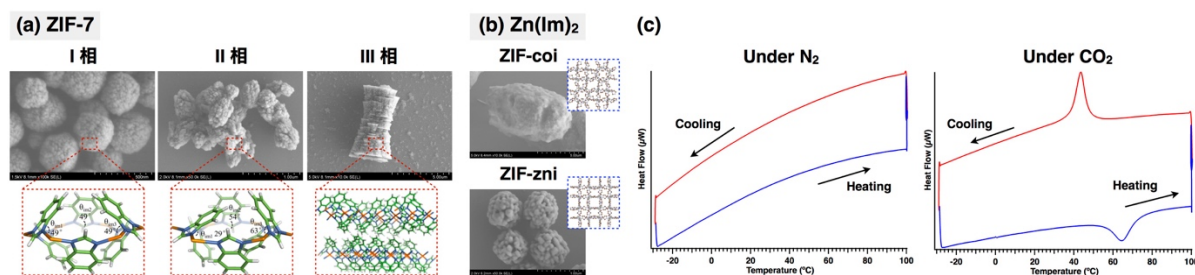


Figure 1. SEM images of (a) ZIF-7, (b) $\text{Zn}(\text{Im})_2$ (Insets: crystal structure). (c) DSC curves of ZIF-7 under (left) N_2 and (right) CO_2 atmosphere (up: exothermic, down: endothermic).

文献

- (1) A. Phan *et al.* *Acc. Chem. Res.* **2010**, *43*, 58–67.
- (2) K. S. Park *et al.* *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2006**, *103*, 10186–10191.
- (3) Q. Shi *et al.* *CrystEngComm* **2015**, *17*, 3998–4005.