

亜鉛クラスターとテレフタル酸で構成される金属有機構造体 (MOF-5) は、初期より研究されてきた代表的な MOF の一つであり、高い比表面積と優れた水素吸着能を有する機能性材料である。一方、MOF-5 は空気中の水で容易に加水分解し、非多孔質化に伴って水素吸着能を失うことが知られている。⁽¹⁾ そのため、構造内への疎水基導入やペレット化など、水の影響を排除して MOF-5 の応用を目指す研究が多く行われてきた。本研究では、MOF-5 結晶の生成と成長を研究する過程において、MOF-5 結晶の外形と配位構造が、通常の加水分解反応では見られない様々な構造へと変化することを見出した (図 1)。

文献記載の方法により室温合成した MOF-5 結晶は、小さな結晶の凝集体として得られた (図 1 左)。一方、得られた MOF-5 微結晶を、DMSO、NMP、MeOH にそれぞれ浸漬した場合、その結晶外形は直方体型やプレート型、笹の葉型に外形変化した (図 1 右)。各有機溶媒に浸漬した結晶の単結晶 X 線構造解析より、結晶外形だけでなく浸漬溶媒や水が配位した別の結晶構造へと変化することを明らかにした。変化後の結晶構造は浸漬溶媒の種類によって異なり、いずれも既報の MOF-5 結晶の加水分解反応では得られない構造であった。DMSO 浸漬では、通常合成に長時間の加熱が必要な MOF 結晶へと変化していた。NMP 浸漬の場合では、新規な構造を有する MOF 結晶が得られることを明らかにした。また、浸漬溶媒と MOF-5 が接触する周辺環境に着目し、溶媒中や空気中に含まれる水分量を制御することで構造変化のメカニズムを明らかにした。溶媒浸漬により細孔が構造変化する MOF は複数報告されているが、このような結合の部分切断と再構成を伴う結晶構造変化は、本研究室より以前報告した 1 例のみである。⁽²⁾ 一連の結果は、MOF-5 は加水分解により壊れやすい結晶ではなく、様々な配位構造へと柔軟に変化する中間体として機能する可能性を示した。

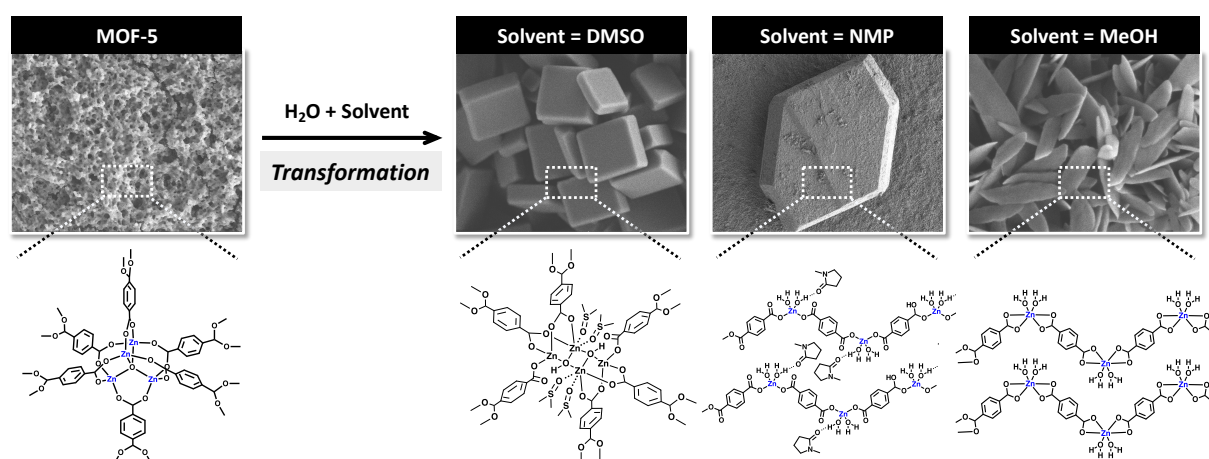


図 1. 有機溶媒浸漬 (DMSO, NMP, MeOH)による MOF-5 の結晶外形・配位構造変化.

文献

(1) Y. Ming *et al.*, *Langmuir*, **31**, 4988–4995 (2015).

(2) M. Ohtani *et al.*, *CrystEngComm*, **18**, 1866–1870 (2016).