

Stabilization of Coordination Network of a Manganese-Based Metal-Organic Framework by Using a Boron-bridged ligand

金属有機構造体 (MOF)とは、金属イオンと有機配位子が三次元的に配位結合することで形成される多孔性材料のことである。本研究では、金属イオンに酸化還元反応触媒として優れた性質を示すマンガン(II)イオン (Mn^{2+})を選択した。しかし、 Mn^{2+} イオンと一般的なイミダゾレート系配位子の組み合わせ (Mn -ZIF-8)では、安定な多孔性結晶構造の形成が困難であり、空気暴露により容易に分解するという問題点がある。¹ これは、 Mn^{2+} イオン周囲の配位環境が不安定であり、かつ置換活性であることが大きな要因であると考えられる。そこで、有機配位子としてホウ素架橋イミダゾレート配位子に着目した。ホウ素架橋イミダゾレート配位子はホウ素を中心として、4分子のイミダゾレートが結合した安定な4面体構造を有する1価のアニオン性多座配位子であり、この配位子を反応に用いることで、形成する配位ネットワークの安定性が向上すると考えた。このホウ素架橋イミダゾレート配位子を用いた MOF はゼオライト状ホウ素架橋イミダゾール構造体 (BIF)と呼ばれる比較的新しい多孔性材料である。² 本研究では、ホウ素架橋配位子を用いた安定なマンガン系配位ネットワーク構造の構築を目指した。

Mn^{2+} イオンを溶解した金属塩溶液とホウ素架橋イミダゾレート配位子を溶解した配位子溶液を室温条件下で攪拌混合した後、調製した混合溶液を加熱容器に移し、一定の温度で加熱する方法より、 Mn -BIF 結晶の合成を試みた。マンガン塩、反応溶媒および添加剤など、種々の条件検討を行ったところ、マンガン塩に *Tris*(2,4-pentanedionato)manganese(III)、反応溶媒に 2-amino-1-butanol を用いた組み合わせの場合、 Mn^{2+} イオンと一般的なイミダゾレート系配位子の組み合わせからなる多孔性材料 (Mn -ZIF-8)と類似した XRD 回折パターンを有する結晶性生成物が得られた(図1)。また、得られた生成物は合成後、空気暴露により容易に結晶構造が分解することはなく、報告されている Mn -ZIF-8 と比較して、安定な構造を有していることが示唆された。

X 線単結晶構造解析を用いて、得られた生成物の詳細な結晶構造を明らかにするために、さらなる合成条件の検討を行った。最適化された条件で得られた結晶は、最大で約 10~20 μm 程度の大きさの単結晶であった。また、反応後に得られた生成物の収率は、いずれの反応においても非常に低かった (1~2%未満)。この理由として、ホウ素架橋イミダゾレート配位子の溶解性および配位性、または形成する構造内の電荷の影響が考えられる。今後、ホウ素架橋配位子のカウンターカチオン、反応時に添加する塩基、配位ネットワークの電荷的中性を保つためのカウンターアニオンの影響を検討することで、 Mn -BIF の結晶構造形成メカニズムとその詳細な構造が明らかになると期待される。

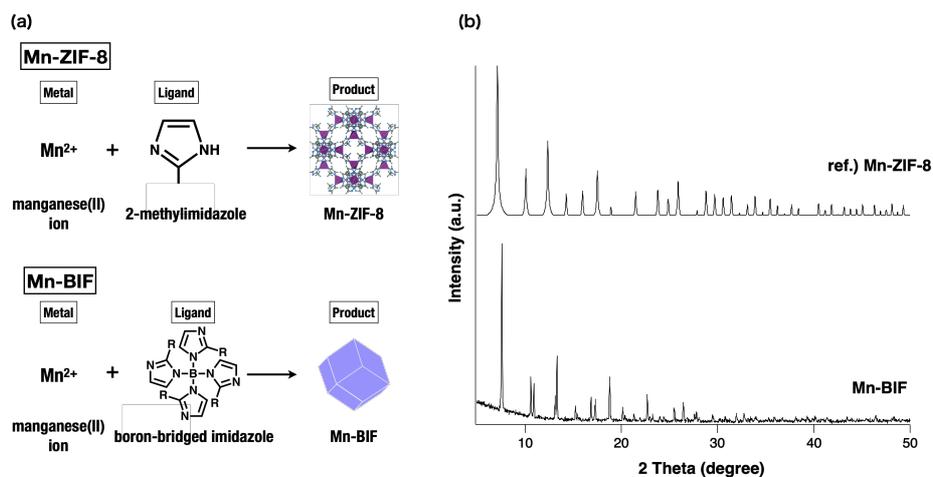


Figure 1. (a) Synthetic scheme of Mn-ZIF-8 and Mn-BIF and (b) XRD patterns of Mn-ZIF-8 (simulated from a crystal structure data) and Mn-BIF (experimental).

文献

- 1) K. Kadota et al., *Inorg. Chem.*, **2017**, *56*, 8744–8747.
- 2) J. Zhang et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2009**, *48*, 2542–2545.