

Effect of a boron-bridging structure on a Metal Organic Framework with sodalite topology

多孔質材料に求められる機能の一つに選択的ガス吸着能がある。吸着剤や分離剤として代表的な無機多孔質材料であるゼオライトは、その細孔トポロジーの設計により吸着質に最適な細孔を選択できる¹⁾。類似したトポロジー空間を示す多孔質材料であるZIF (Zeolitic Imidazolate Framework) は、金属イオンとイミダゾレート系配位子からなり、その自由な組み合わせから、ゼオライトより柔軟に細孔径や機能の制御を行うことが可能である。例えば、 Zn^{2+} と2-methylimidazole (2-MeIm) からなるZIF-8 (図1) は、ゼオライトのソーダライト (SOD) 型と同様のトポロジーを有し、高比表面積、化学的・熱的安定という特徴を持つ。一方、高比表面積でありながら、その CO_2 吸着能は低いことが知られている。そこで、SODトポロジーを保ったまま、特定のガスの吸着能を付与するために、骨格内に新たな元素を導入する手法を考えた。近年、ホウ素架橋構造を有する多孔体において、細孔への選択的 CO_2 吸着の例が報告されている²⁾が、ホウ素架橋による CO_2 吸着選択性の起源は明らかとなっていない。そこで、金属イオンに Zn^{2+} を、有機配位子としてホウ素に2-MeImが4つ架橋したホウ素架橋配位子 ($H[B(2-MeIm)_4]$) を用いることで、同じトポロジーを保ったまま、ZIF-8と同様のトポロジー空間へのホウ素導入を試みた (B-ZIF-8) (図1)。本研究では、新規構造体であるB-ZIF-8の単結晶X線構造解析と、ガス吸着におけるホウ素架橋特性について明らかにすることを目指した。

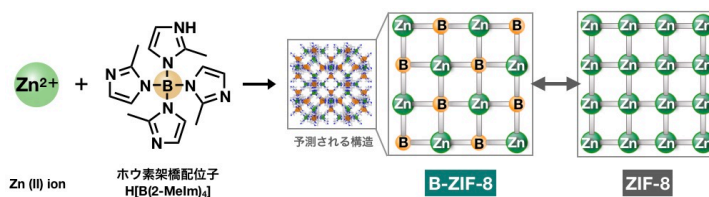


図 1. B-ZIF-8 の合成スキームと ZIF-8 の結晶構造。

合成法は以下の通りである。金属塩として亜鉛塩、配位子として $H[B(2-MeIm)_4]$ を用いた。それぞれを溶媒に溶解し、金属塩溶液と配位子溶液を調製した。2液を攪拌混合し、耐圧密閉容器内で $100\text{ }^\circ\text{C}$ で加熱しB-ZIF-8の合成を試みた。また、反応溶媒や添加剤、加熱時間、原料濃度の影響を検討することで、単結晶生成を目指した。

種々の合成条件の結果、最大で粒径約 $40\text{ }\mu\text{m}$ のB-ZIF-8の合成に成功した。また、粉末XRD測定より、B-ZIF-8はZIF-8と類似した結晶形を有することが示唆された。さらに、金属塩としてZinc(II) TriflateまたはZinc(II) Triflimdeを用いて合成したB-ZIF-8の蛍光X線測定の結果、B-ZIF-8の細孔内には金属塩由来のカウンターアニオンが結晶空間の電荷補償のため多量に存在していることが明らかとなった。また、 N_2 吸脱着測定より、B-ZIF-8はZIF-8と比べて N_2 吸着能は低いことがわかった (図2a)。一方、 CO_2 吸脱着等温線から、B-ZIF-8の最大 CO_2 吸着量は 1.6 mmol/g 、ZIF-8は 0.64 mmol/g であり、B-ZIF-8はZIF-8に比べ非常に高い CO_2 吸着能を示した (図2b)。2つの結晶は類似した細孔空間を有する一方で、ホウ素架橋構造の導入は選択的ガス吸着能に顕著な影響を与えたと考えられる。以上より、骨格内へ新たにホウ素を導入する手法は、中性からアニオン性へトポロジーの性質を変化させ、ガス吸着能へ影響を与える可能性を示した。

種々の合成条件の結果、最大で粒径約 $40\text{ }\mu\text{m}$ のB-ZIF-8の合成に成功した。また、粉末XRD測定より、B-ZIF-8はZIF-8と類似した結晶形を有することが示唆された。さらに、金属塩としてZinc(II) TriflateまたはZinc(II) Triflimdeを用いて合成したB-ZIF-8の蛍光X線測定の結果、B-ZIF-8の細孔内には金属塩由来のカウンターアニオンが結晶空間の電荷補償のため多量に存在していることが明らかとなった。また、 N_2 吸脱着測定より、B-ZIF-8はZIF-8と比べて N_2 吸着能は低いことがわかった (図2a)。一方、 CO_2 吸脱着等温線から、B-ZIF-8の最大 CO_2 吸着量は 1.6 mmol/g 、ZIF-8は 0.64 mmol/g であり、B-ZIF-8はZIF-8に比べ非常に高い CO_2 吸着能を示した (図2b)。2つの結晶は類似した細孔空間を有する一方で、ホウ素架橋構造の導入は選択的ガス吸着能に顕著な影響を与えたと考えられる。以上より、骨格内へ新たにホウ素を導入する手法は、中性からアニオン性へトポロジーの性質を変化させ、ガス吸着能へ影響を与える可能性を示した。

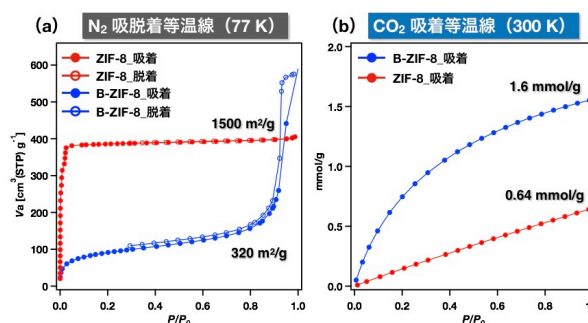


図 2. (a) N_2 吸脱着等温線, (b) CO_2 吸脱着等温線.

文献 1) B. Smith *et al.*, *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 4125–4184.

2) Q.-L. Hong, *et al.*, *Inor. Chem. Commun.* **2018**, *95*, 130–133.