

Metal-Organic Framework を鋳型とした 3次元ネットワークポリマーの構築

北大院総化¹・北大院理²・九大院工³ ○石渡拓己¹・古川雄基¹・杉川幸太^{2,3}・小門憲太^{1,2}・佐田和己^{1,2}

【序】 剛直な有機架橋配位子と金属イオンの配位結合により構築される Metal-Organic Framework (MOF)は近年、最も注目を集める機能性材料であり、ガス吸蔵、分子認識、触媒などへの応用が報告されている。これらの機能はゲスト分子と MOF 骨格との相互作用に起因する。したがって、特定の官能基や構造を MOF 空孔、あるいは表面へ導入することで MOF の新たな機能化が可能となる。このような背景のもと MOF に多様な相互作用部位を付与する手法として、MOF を作製後、架橋配位子に官能基を修飾する事後修飾反応が注目されている。そこで MOF の高い周期性と大きな三次元空孔を利用し、クリックケミストリーを利用した事後修飾反応により、MOF を鋳型として、ネットワークポリマーを作製することを着想した(Figure 1)。本研究では MOF 骨格を形成している剛直な架橋配位子間を多官能性の架橋剤で共有結合により架橋した。さらにこのネットワーク化した MOF (Cross-linked MOF, CL-MOF)より金属イオンを除去し、MOF 由来の立方体形状を反映した有機成分のみからなるネットワークポリマー (MOF-Template Polymer, MTP)の作製を試みた。

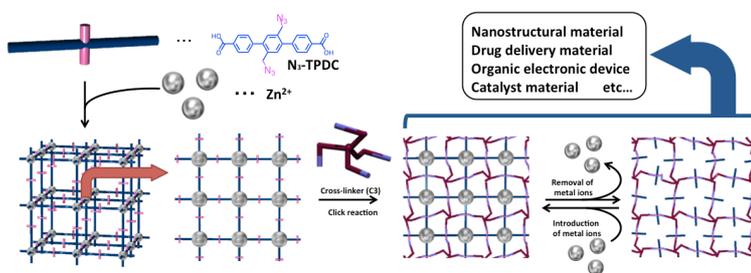


Figure 1. Conceptual diagram of this work

【実験】 アジド基を有するターフェニルジカルボン酸型有機配位子 N_3 -TPDC と硝酸亜鉛六水和物を用いて N_3 -MOF を作製した。この N_3 -MOF を多官能性の架橋分子 C3 のジエチルホルムアミド(DEF)の溶液(0.1 M) 5 ml に浸漬し、飽和 CuBr / DEF 溶液 250 μ l を加えた。80°Cで7日間、加熱静置することで CL-MOF を作製した。さらに CL-MOF を MOF の分解溶媒である 30% HCl aq / DEF (v/v, 1:6)混合溶液に浸漬することで亜鉛イオンとカルボキシレートの配位結合を分解した。また、作製した MTP を硝酸亜鉛 / DEF 溶液に浸漬し、80°Cにて7日間加熱した。

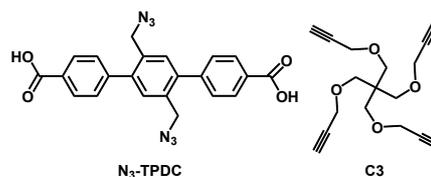


Figure 2. N_3 -TPDC and C3

【結果と考察】 N_3 -MOF (Figure 3a)を C3 とのクリック反応により架橋することで N_3 -MOF と同様の立方体の構造体が得られた(Figure 3b)。この構造体の IR スペクトルより、アジド基に由来するピーク(2090 cm^{-1})が消失したことから、クリック反応が

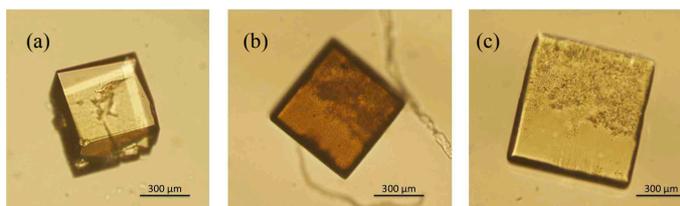


Figure 3. Microphotographs of (a) N_3 -MOF, (b) CL-MOF, and (c) MTP

進行したことが示された(Figure 4a, b)。また XRPD スペクトルのパターンに変化がないことからこの構造体は反応前後で結晶構造を保ったままであることが明らかとなった。これらの結果は結晶性、及び外形を保持したまま架橋反応が進行したことを示している。

続いて **CL-MOF** を酸性条件にて配位結合を分解したところ、**CL-MOF** の立方体の形状が維持されたまま反応が進行した(Figure 3c)。架橋反応をしていない **MOF** は同一の酸性条件下において結晶状態を保つことはできず、溶解することから、この構造体は **CL-MOF** 中の架橋配位子が架橋によって固定化されているため、形状を保っていると考えられる。この構造体の IR スペクトルにおいて、金属イオンに配位したカルボキシレートに由来するピーク(1390 cm^{-1})が消失し、カルボキシル基に由来するピーク(1700 cm^{-1})が出現したことから、亜鉛錯体が分解し、カルボン酸が生成していることが示された(Figure 4b, c)。また、この構造体の XPS 測定(Figure 5)からは亜鉛が検出されず、分解液の ICP 分析から **CL-MOF** 中の亜鉛イオンの約 90% が回収されたことが明らかとなった。これらの結果よりこの構造体が共有結合のみから構築されるネットワークポリマー、**MTP** に変換したと考えられる。しかしながら、**MTP** の XRPD 測定からは明確なピークは確認されず、**CL-MOF** と異なり非晶質であった。

この **MTP** のネットワークポリマーとしての性質を調べるために、様々な溶媒での膨潤度を測定したところ、**MTP** は DEF、ジメチルホルムアミド(DMF)、ジメチルスルホキシド(DMSO)中で 3~4 倍の膨潤度(v/v)を示した。また、**MTP** を水酸化ナトリウム水溶液に浸漬させたところ、水中、及びメタノール中においても膨潤し、膨潤特性に pH 依存性があることが示唆された。

MTP を硝酸亜鉛 / DEF 溶液に浸漬し、 80°C にて 7 日間加熱することで **CL-MOF** の再構成を試みた。IR スペクトルより、金属イオンに配位したカルボキシレートに由来するピーク(1390 cm^{-1})が出現し、カルボキシル基に由来するピーク(1700 cm^{-1})が消失したことから、金属イオンの配位が確認された(Figure 4d)。

このように **MOF** のナノ空孔を利用し、結晶状態を経由して有機架橋配位子を架橋することでネットワークポリマーを作製することはこれまでにない手法であり、共有結合性のネットワークポリマーを作製する上で新しい方法と考えられる。また、**MTP** は自己組織化により綿密にデザインされた **MOF** 由来の構造を反映していることが考えられ、従来のネットワークポリマーには見られないナノスケールで制御された構造を有していることが期待される。

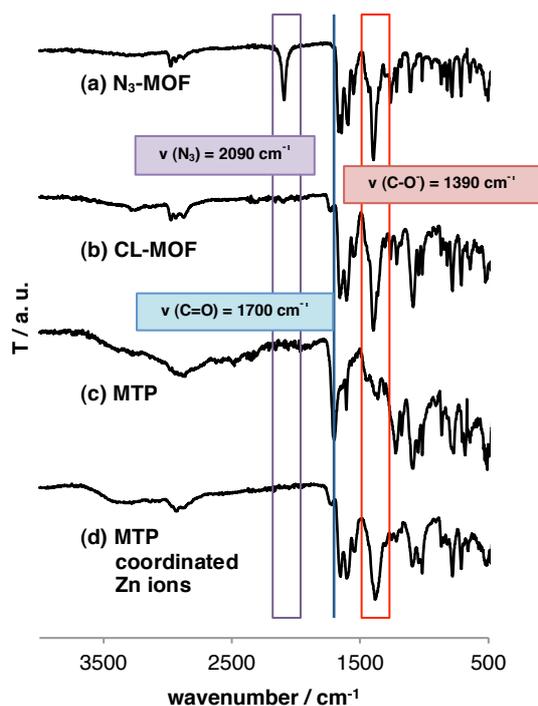


Figure 4. IR spectra of (a) **N₃-MOF**, (b) **CL-MOF**, (c) **MTP**, (d) **MTP coordinated Zn ions**

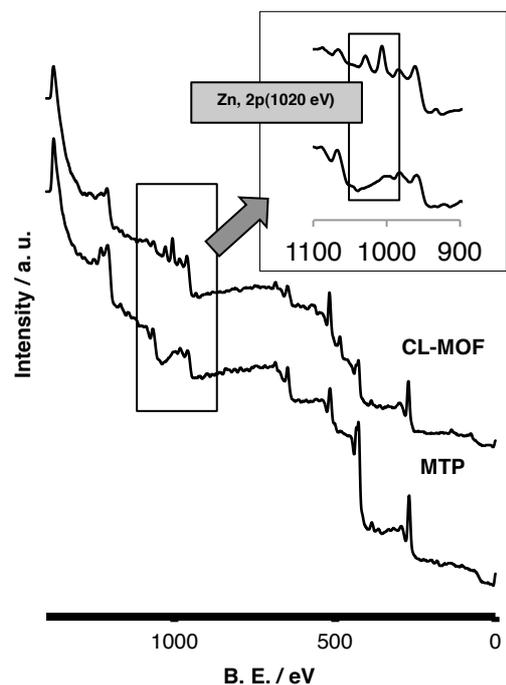


Figure 5. XPS analysis of **CL-MOF** and **MTP**