

細孔内に四価金属イオンを包接した配位高分子の合成

(東理大理¹) ○蒲谷 弥希¹・貞清 正彰¹

Synthesis of a Metal–Organic Framework Including Tetravalent Ions in the Pores. (¹*Faculty of Science, Tokyo University of Science*) ○Mitsuki Kabaya,¹ Masaaki Sadakiyo¹

Metal–organic frameworks (MOFs) are porous solids composed of metal ions and organic ligands, and have attracted much attention as new class of solid-state ion conductors. Although ionic conduction of tetravalent metal ions is expected to be impossible in solid at room temperature, we tried to explore the possibility of creation of novel tetravalent ionic conductors using MOFs as the ion-conductive pathways. In this study, we synthesized a tetravalent ion-containing MOF using hafnium (IV) triflate. Since the hafnium (IV) triflate would show Lewis acidity, we firstly evaluate the tolerance of MOFs for the hafnium (IV) ion. As a result, we found that MOF-808 showed excellent stability, and thus it was used as the mother framework. MOF-808- $\{Hf(OTf)_4\}_x$ was synthesized by immersing MOF-808 in a EtOH solution of hafnium (IV) triflate at 70 °C for approximately 3 days to evaporate the EtOH. The synthesized samples were identified by X-ray powder diffraction, nitrogen adsorption isotherms, and ICP-AES measurements.

Keywords : Metal–organic framework; Hafnium ion; Tetravalent ion

配位高分子 (PCP または MOF) は金属イオンと有機配位子からなる多孔質固体であり、その細孔を利用した新たな固体イオン伝導体の開発が近年盛んに行われている。

一方で、三価以上の金属イオンのイオン伝導は、固体中では高温でのみ可能であり¹⁾、室温における高イオン伝導は不可能であると考えられている。本研究では、MOF の細孔をイオン伝導の経路として利用することによる四価イオン伝導体創出の可能性を検討するため、四価の金属塩であるハフニウム(IV)トリフレート²⁾を包接した配位高分子の合成を行った。ハフニウム(IV)イオンはルイス酸性を示すため、耐性試験を行うことにより、ハフニウム(IV)イオンに耐性を示す母骨格を探索した。その結果、中心金属が四価のジルコニウム(IV)イオンである

MOF-808 が優れた耐性を示すことがわかり、母骨格として選定した。まず、母骨格である MOF-808 を既報に従い合成した²⁾。次に、EtOH にハフニウム(IV)トリフレート²⁾を溶解させた溶液に MOF-808 を浸し、70 °C で約 3 日間加熱し EtOH を蒸発させることによりハフニウム(IV)塩を内包した配位高分子 MOF-808- $\{Hf(OTf)_4\}_x$ を合成した。合成した試料は、粉末 X 線回折測定、窒素吸着等温線測定 (図 1)、および ICP 発光分光測定により同定した。その結果、MOF-808 の骨格構造が壊れることなく、ハフニウム(IV)イオンが MOF-808 の細孔の内部に包接されていることがわかった。

1) N. Imanaka, et al, *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 4481-4483.

2) H. Furukawa, et al, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 4369-4381.

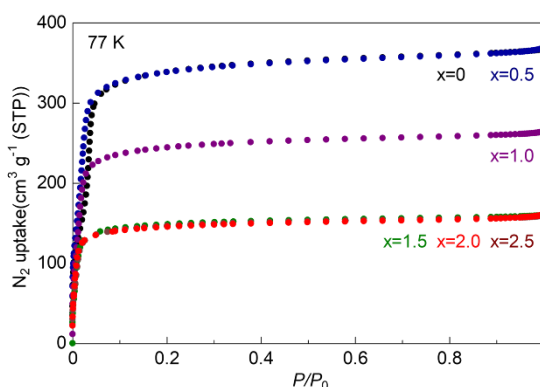


図 1. MOF-808- $\{Hf(OTf)_4\}_x$ の窒素吸着等温線