

Al ベース MOF が示す特異な構造変換反応における置換基効果

(甲南大 FIRST) ○田中 進太郎・高嶋 洋平・鶴岡 孝章・赤松 謙祐

Substituent effect on the structural transformation properties of a series of Al-based MOFs
(Department of Nanobiochemistry, Frontiers of Innovative Research in Science and Technology, Konan University) ○Shintaro Tanaka, Yohei Takashima, Takaaki Tsuruoka, Kensuke Akamatsu

Metal-Organic Frameworks (MOFs) that are composed of metal ions and organic linkers have the defined structures with permanent porosity, high specific surface areas and flexibility. Many flexible MOFs have been reported until now, but very few MOFs showed the structural flexibility accompanied with bond switching. In this work, we have investigated in detail the effect of the substituent embedded on MOF on the structural transformation phenomena from MIL-53 to MIL-68. In addition, the reversibility of this structural transformation was also confirmed.

Keywords : Metal-Organic Frameworks; Reversible Structural Transformation

固体化学の重要な手法の一つである結晶から結晶への構造変換は、液相での変換における結晶-溶解-再結晶の煩雑なプロセスを回避することが可能であり、メモリ材料やアクチュエータ材料への応用が期待できる。我々はこれまでアルミニウムベースの多孔性金属錯体 (MOF) である MIL-53-OH が遊離配位子共存下にて加熱することにより MIL-68-OH へと固相で変換可能であることを明らかにしている。今後上記の材料への応用が期待できるが、本構造変換のメカニズムを含めた詳細についてはまだ明らかになっていない。そこで本研究では、フレームワーク上の置換基が構造変換挙動に与える影響について調査した。また、本構造変換における可逆性についても評価した。

フレームワーク上の置換基が構造変換に与える影響を調べるために、さまざまな置換基が導入された MIL-53-X (X=H, OH, (OH)₂, NH₂, CH₃, (CH₃)₂, NO₂, Br) を文献の方法に従って合成をした。MIL-53-X と配位子を混合し加熱した結果、配位性置換基を有したフレームワークにおいて MIL-68 構造への変換が確認された。また、得られた MIL-68-X (X=OH, (OH)₂, NH₂) は水中で速やかに MIL-53 構造へと変換することも明らかとなり、本構造変換は可逆的であることもわかった。さらに興味深いことに2サイクル目以降は細孔内にゲストとして内包されている水分子の吸脱着のみで構造変換が進行することも明らかになった (Figure)。その詳細については本発表にて報告する。

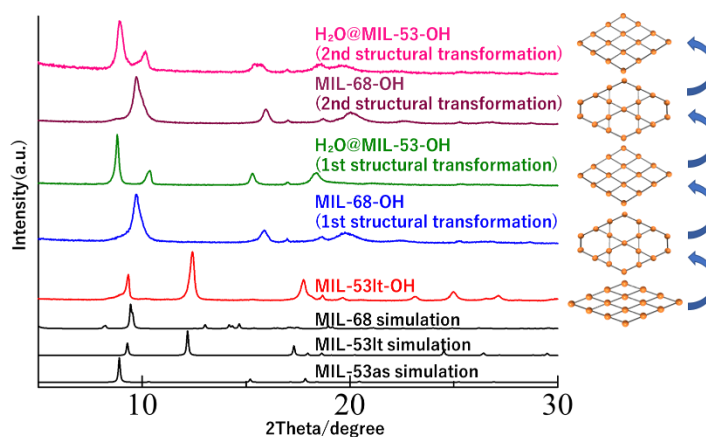


Figure XRD patterns of MIL-53-OH and MIL-68-OH during structural transformation process