

オルトフタル酸で架橋された金属有機構造体の結晶構造変化

(高知工大) 坂本 ひかる・○大谷 政孝

Crystal structure transition of a metal-organic framework cross-linked by ortho-phthalate
(Kochi University of Technology) Hikaru Sakamoto, ○Masataka Ohtani

Metal-organic framework (MOFs) cross-linked with phthalate ligands have attracted attention as adsorbents for H_2 and CO_2 because of their unique gas adsorption ability associated with the structural transition. However, since they are easily hydrolyzed by moisture in the air, the mechanism of the structural transition has remained unclear. We demonstrate an unusual crystal-structure transition from $Zn(o-H_4P)$ -MOF composed of ortho-phthalate and zinc(II) ion (Fig. 1). The time-course change observed in X-ray diffraction experiments showed that the continuous structural transformation of MOFs occurs after immersing *N,N*-dimethylformamide solution containing ortho- or para-tetrafluorophthalate ligands. The systematic studies based on single-crystal X-ray analysis revealed that the structural strain in the metal-ligand coordination network is an important factor in undergoing partial bond dissociation and ligand substitution.

Keywords : Structural transition; Metal-organic framework; Ligand substitution; Structural strain

金属有機構造体(MOF)の中でも、フタル酸系配位子で架橋された MOF は、柔軟な骨格構造を持つことで知られている。近年、フタル酸系 MOF の構造変化に伴う特異なガス吸着・分離能を利用した H_2 吸蔵材や CO_2 吸着剤の開発が注目されている。しかし、フタル酸系 MOF は容易に加水分解するため、結晶-結晶転移または結晶-アモルファス転移の機構について詳細な研究例が少ない。本研究では、亜鉛-オルトフタル酸系 MOF ($Zn(o-H_4P)$ -MOF) を出発物質とした特異な構造転移を発見した (Fig. 1)。配位子(*o*-F₄PA または *p*-F₄PA)が溶解した DMF 中に $Zn(o-H_4P)$ -MOF を分散し、粉末 X 線回折により経時変化を追跡した結果、連続的な結晶構造の変化が確認された。また、構造変化前後の単結晶 X 線構造解析より、亜鉛-配位子周りの歪みが構造転移の進行に重要であることを明らかにした。

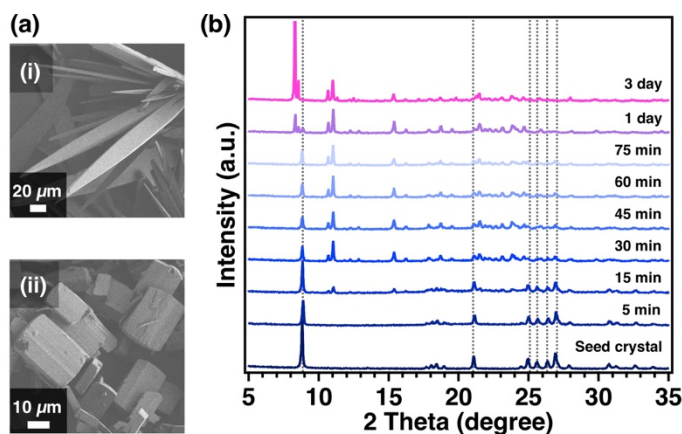


Figure 1. (a) SEM images of samples: (i) $Zn(o-H_4P)$ -MOF and (ii) a product after immersing in DMF solution with *o*-F₄PA. (b) Time-course change in PXRD patterns of samples with different immersing time in DMF solution with *o*-F₄PA.