



金属多価ホスホネート MOF の結晶構造解明

前田 和之

東京農工大学大学院工学研究院

キーワード：MOF, 金属ホスホネート, 多孔体, 粉末 X 線結晶構造解析

1. 背景と研究目的

有機ホスホン酸は有機部位にホスホン酸基 (-PO₃H₂) が結合した分子で、金属イオンと安定な化合物を形成する。特に、多価ホスホン酸は金属イオン間に架橋構造を形成でき、安定性の高い Metal-Organic Framework (MOF) が得られることから注目されてきた。しかしながら、MOF によく用いられる多価カルボキシレートや N ドナー系配位子と比べると、ホスホネート配位子は配位様式が多様で、狙い通りの骨格構造を合成することが困難である。さらに、多くの場合単結晶生成物が得られにくく、単結晶 X 線回折を用いた構造決定が難しいことも合成研究のネックになっている。我々の研究グループでは芳香族多価ホスホン酸を架橋配位子とする MOF の開発を行っており、最近得られた MOF の構造決定を試みた。

2. 実験内容

測定する MOF は、1,3,5-ベンゼントリホスホネート (BTP)、3,5,3'5'-テルフェニルテトラメチレンテトラホスホネート (TPTMP) 等を架橋配位子とし、Al、Zn、V 等の金属源とソルボサーマル合成により得た。これらの金属ホスホネート MOF 粉体試料をガラスキャピラリーに詰め、BL5S2 にて透過法により粉末 X 線回折 (XRD) を測定した。XRD パターンの指数付け、及び直接法による構造モデル導出は EXPO-2014、実空間法による構造モデル導出は FOX、XRD パターンの精密化は Rietan-FP をそれぞれ用いた。

3. 結果および考察

TPTMP とアルミニウム源を用いて得られた AITPTMP は、直接法では意味のある構造モデルが得られなかったが、実空間法により得られた構造モデルを基に結晶構造の精密化を行っているところである。AITPTMP は、格子定数 $a = 4.8169$, $b = 10.6307$, $c = 15.3113$ Å, $\alpha = 82.630$, $\beta = 85.095$, $\gamma = 84.747^\circ$ 、三斜晶形、空間群 $P\bar{1}$ で精密化され、Fig.1 左図に示す結晶構造モデルが得られた。この構造では AlO₆ 八面体をホスホネート基が架橋して b 軸方向に 1 次元鎖を形成し、この 1 次元鎖を TPTMP 分子が架橋して 3 次元骨格を形成している。TPTMP の芳香環部位は b 軸に沿って積層し、それを細孔壁とする 1 次元チャンネルが形成されている。細孔内にはホスホネート部位の OH 基が突き出しており、形状選択性分子吸着、及び固体酸触媒特性が期待される。

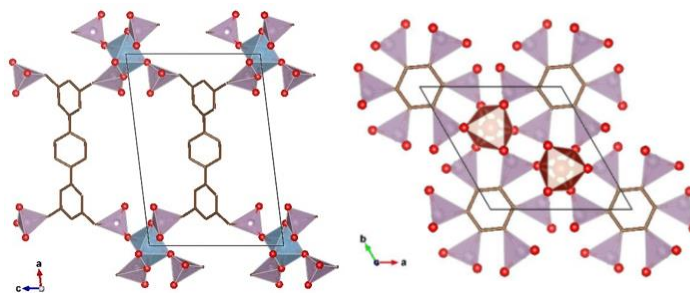


Fig.1 Crystal structures of AITPTMP (left) and VBP-1 (right)

一方、BTP とバナジウム源より得られた VBP-1 は、六方晶系、空間群 $P6_3/m$ を仮定し、直接法により構造モデルが得られた。精密化後の格子定数は $a = 8.6867$, $c = 7.3869$ Å で、Fig.1 右図に示すように、VO₆ 八面体が面共有した V₂O₉ 二量体をホスホネート基が架橋して c 軸方向に 1 次元鎖を形成し、この 1 次元鎖を BTP 分子が架橋することで比較的緻密な 3 次元骨格を形成している。VBP-1 については Li イオンの脱挿入が可能で、電極活物質としての特性が期待されている。