実験番号：202305120（1シフト）

BL5S2

金属ホスホネート及び芳香族シリコネートの結晶構造解明

森田 将司
東京農工大学

キーワード：無機-有機ハイブリッド材料, MOF, 粉末X線結晶構造解析

1. 背景と研究目的

多価有機ホスホン酸と金属イオンからなる金属ホスホネートは、P-C 結合が比較的高い化学的・熱的安定性を有し、ホスホネート基が多くの金属イオンと安定な結合を形成しやすいことから、安定性の高い Metal-Organic Framework (MOF)として期待される材料である。当グループではこれまで特異な構造を有する新規二次元・三次元金属ホスホネート MOF を見出しており、分離・吸着機能や電気化学的応用の可能性を見出してきた。最近、我々はこれら二次元ホスホネート MOF の合成から着想を得て、新規な芳香族シリコネートの合成も行っている [1)]。こうした材料の反応性や物性を理解するためには、フレームワーク構造や細孔・層間のゲスト種の配置を正確に決定することが必要であるが、単結晶が得られることは稀で、再結晶等も不可能であるため粉末 X 線結晶構造解析が必要となる。これまで、シンクロトロンにより得られる高分解能粉末 X 線回折データを利用して MOF の複雑な未知構造の解析に数多く成功している。本実験課題では、テルフェニル等の分子骨格を持つテトラホスホネート MOF 及び芳香族シリコネートの粉末 X 線回折測定及び構造解析を目的とする。

2. 実験内容

測定するMOF は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、Zn等の金属源とソルボサーマル合成により得た。芳香族シリコネートはドライゲルコンバージョン法により得た。これら粉体試料をガラスキャピラリに詰め、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

Zn源とTPTMPを用いて水熱合成により得られたZnTPTMP-d の粉末X 線結晶構造解析を検討した。実空間法により ZnTPTMP-d の結晶構造を決定し、格子定数 a = 7.5308(2) Å, b = 8.6049(3) Å, c = 10.8853(3) Å, α = 105.7380(16)°, β = 95.2514(12)°, γ = 100.0960(13)°、三斜晶系、空間群 $P1$ で精密化され、**Fig. 1** に示す結晶構造モデルが得られた。ZnTPTMP-d は ZnO_4 四面体をホスホネート基が架橋して a 軸方向に1次元鎖を形成し、この1次元鎖を TPTMP 分子が架橋することで比較的緻密な三次元骨格を形成している。また、ホスホネート部位にはフリーの OH 基を有していることが明らかとなった。

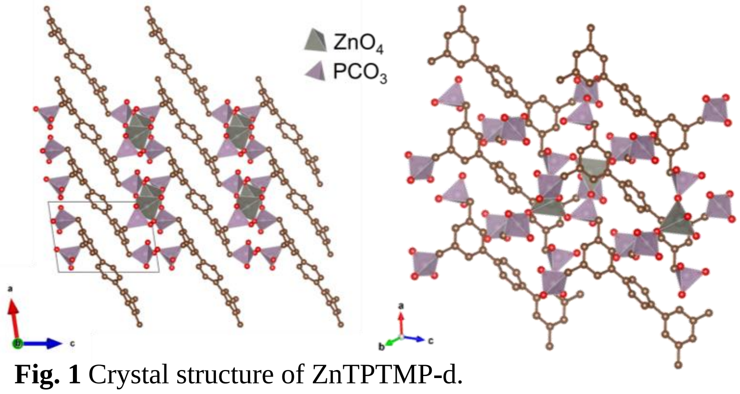

Fig. 1 Crystal structure of ZnTPTMP-d.

一方、芳香族シリコネートは X 線照射による構造破壊が示唆されたため、今後波長などの測定条件を検討していく予定である。

4. 参考文献

1）平岩由衣，森田将司，前田和之，第62回セラミックス基礎科学討論会，2B10.