

《基礎講座（第六回）》

MOFとは何ですか？

金属有機構造体 (metal-organic framework: MOF) は、金属イオンと、分子内に2つ以上の配位部位を持つ有機分子 (有機配位子) の配位結合によって形成される結晶性の多孔性物質で、多孔性配位高分子 (porous coordination polymer: PCP) とも呼ばれます^{1,2)}。MOFを形成する代表的な金属イオンとしては、 Al^{3+} 、 Ti^{4+} 、 Cr^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 等、有機配位子としては、カルボキシル基を含む化合物や窒素を含む複素環式化合物等が挙げられます。構成する金属イオンと有機配位子の組み合わせが多様であるため、現時点で報告されているMOFの種類は、1000種類以上とも言われています。MOFの名称は、研究者が所属機関の名称等を用いて独自に命名する例が多くあります。尚、名称中の元素記号は、MOFを構成する金属イオンを示します。

MOFとゼオライトとの類似性に注目すると、金属イオンの Co^{2+} や Zn^{2+} とイミダゾール類から形成されるMOFは、ゼオライト型イミダゾール構造体 (zeolitic imidazolate framework: ZIF) と呼ばれ、ゼオライトと同様の基本構造を有します。これは、イミダゾール類が形成する配位結合の角度が約 145° であり、ゼオライトの SiO_4 単位のSi-O-Siの角度と類似しているためです。例えば、 Zn^{2+} と2-メチルイミダゾールから形成されるZIF-8のトポロジーは、ソーダライト (SOD) と同じです。

MOFは、その構造に応じて、高い比表面積、シャープな細孔径分布、構造柔軟性等の特徴を持つことが知られています。研究例の多いMOFのBET^[1]比表面積の報告例としては、Cu-BTC^[2]: 約 $2000 \text{ m}^2/\text{g}$ 、ZIF-8^[3]: 約 $1800 \text{ m}^2/\text{g}$ 、UiO-66^[4]: 約 $1000 \text{ m}^2/\text{g}$ 、MIL-100 (Fe)^[5]: 約 $2100 \text{ m}^2/\text{g}$ 、等が挙げられます。最も高い比表面積を持つMOFとしては、 $7000 \text{ m}^2/\text{g}$ を示すNU-110^[6]が報告されています。細孔径は、最も狭いネック部分では最小 0.3 nm 程度から、最も大きなケージ部分では 10 nm 程度まで報告されています。MOFの骨格構造を形成する配位結合は比較的弱い結合であるため、一部のMOFは構造に柔軟性があり、ゲスト分子の吸脱着による細孔径の変化、一定の圧力以上で急激に吸着が始まるゲート型の気体吸着特性、吸着による結晶の体積変化を示すことが報告されています^{3,4)}。

以上のようなMOFの特徴を生かし、新規なMOFの開発、構造や吸着特性に関する基礎研究⁵⁾、そして様々な応用へ向けた研究が進められています。応用例としては、気体の吸蔵、触媒、センサー、プロトン伝導材料、吸着材料⁶⁾、分離膜^{7,8)}、合成場としての利用⁹⁾、等が挙げられます。

参考文献

- 1) 北川 進編, “集積型金属錯体—クリスタルエンジニアリングからフロンティアオービタルエンジニアリングへ”, 講談社, 東京 (2001).
- 2) 北川 進編, “配位空間の化学—最新技術と応用—”, シーエムシー出版, 東京 (2009).
- 3) “MOFの合成研究と細孔の特徴黎明期から成長期の研究例をみて”, ゼオライト, **28** (2) (2011) 55–64.
- 4) “多孔性金属錯体によるナノ空間の科学”, ゼオライト, **33** (1–2) (2016) 28–39.
- 5) “ナノ空間における単純流体の相挙動を理解する—分子シミュレーションを活用した相境界検討と配位錯体系ナノ空間への展開—”, ゼオライト, **25** (1) (2008) 2–12.
- 6) “多孔性錯体材料 (PCP) を用いた新しい CO_2 分離・変換の化学”, ゼオライト, **30** (3) (2013) 73–84.
- 7) “金属有機構造体を用いた気体分離膜”, ゼオライト, **31** (2) (2014) 43–51.
- 8) “水系合成法によるZIF-8 MOFの形態制御と膜分離への展開”, ゼオライト, **33** (1–2) (2016) 1–11.
- 9) “MOFの細孔空間を活用した高分子合成”, ゼオライト, **31** (3) (2014) 71–77.

用語説明

- [1] BET: Brunauer, Emmett and Teller (BET) method
 [2] Cu-BTC: Copper benzene tricarboxylate, 別名, $[\text{Cu}_3(\text{TMA})_2(\text{H}_2\text{O})_3]_n$ (TMA = benzene-1,3,5-tricarboxylate)
 [3] ZIF-8: zeolitic-imidazolate framework-8
 [4] UiO: University of Oslo (Zirconium 1,4-dicarboxybenzene MOF)
 [5] MIL: Materials of Institute Lavoisier
 [6] NU: Northwestern University