

共有結合形成により高分子と複合した MOF の機械的強度の向上

阿 南 静 佳*

Improving Mechanical Properties of MOFs Integrated with Polymer by Covalent Bond Formation

Shizuka ANAN*

Metal-organic frameworks (MOFs) and polymers with fragile mechanical properties were integrated by covalent bond formation through crystal-component linking method to improve the mechanical properties. The MOFs, which were composed of organic linkers with hydroxy groups, reacted with diisocyanates, forming polyurethane and polyallopphanate networks of organic ligands. The compression fracture strength and Young's modulus of a single crystal of MOFs exhibited a more than thirty-fold and fifty-fold enhancement, respectively, following reaction, with retention of porosity.

1. 緒言

金属-有機構造体 (MOF) は金属イオンと有機配位子からなる多孔性結晶である。有機配位子と金属イオンの選択により細孔のサイズや化学的な性質の調節が可能であり、新しい物質群として注目されている⁽¹⁾。また、官能基を導入した配位子を用いて合成した MOF に対して、共有結合的に低分子から高分子まで様々な分子を修飾する事後修飾反応も研究されてきた⁽²⁾。このような特徴を持つ MOF はガス吸着材や精密ろ過膜、有害物質の選択的な吸着材、高い選択性を有する不均一系触媒など様々な応用が期待されているが、弱い配位結合から構成され高い空隙率を有するため、機械特性が脆弱であるという欠点を持つ。実用化へ向けた繰り返し耐久性の向上のため、機械的特性の向上が求められている。

鉄筋コンクリートなどのように、異なる機械特性を示す材料をマクロからミクロなレベルで複合化することで機械的特性が向上することが知られている。Gong らは硬くて脆い高分子ネットワークと柔らかくて伸縮性のある高分子ネットワークを組み合わせることで、強靱なハイドロゲルの合成に成功している⁽³⁾。硬くて脆い MOF のネットワークと柔軟な高分子ネットワークを組み合わせれば強靱な MOF を得られると期待される。植村らは、MOF の細孔中に高分子を充填し、細孔を塞ぐことで高強度化することを報告している⁽⁴⁾。しかし、この方法では MOF の最も重要な多孔性が消失するという問題があった。そこで、細孔中に高分子を充填するのではなく、配位子同士を重合することで高分子と MOF の複合化すれば、細孔を維持したまま MOF と高分子の複合化が可能になると着想した。これまでに多点的に官能基を導入した配位子により構成された MOF を用いて、事後修飾反応を利用して配位子同士を重合する結晶成分結合法により、高分子化した配位子と MOF の複合化を報告している⁽⁵⁾。本研究では、柔軟で高い弾性を有するポリウレタンを選択し、ヒドロキシ基を有する配位子からなる MOF に対するウレタン形成反応により、ポリウレタンと MOF を複合化することで MOF の強靱化を目指した⁽⁶⁾。

2. ウレタン形成反応による高分子と MOF の複合化

ヒドロキシ基を2点有するターフェニルジカルボン酸 (hyd-tpdc) と硝酸亜鉛六水和物を *N,N*-ジエチルホルムアミド (DEF) に溶解し、水熱合成法により一辺が 100 ~ 500 μm で直方体形状の結晶を得た (ZnhydMOF)。単結晶 X 線構造解析より、二重に相互貫入した IRMOF-15 型⁽¹⁾の結晶構造であることが明らかとなった。ZnhydMOF を 2.0 M ブチルイソシアネート (Znbut-H)、0.1 M もしくは 1.0 M のヘキサメチレンジイソシアネート (Zndhex-L, Zndhex-H) の DEF 溶液中に浸漬し、触媒としてジブチル錫ジアセテートの存在下 80°C で 2 日間静

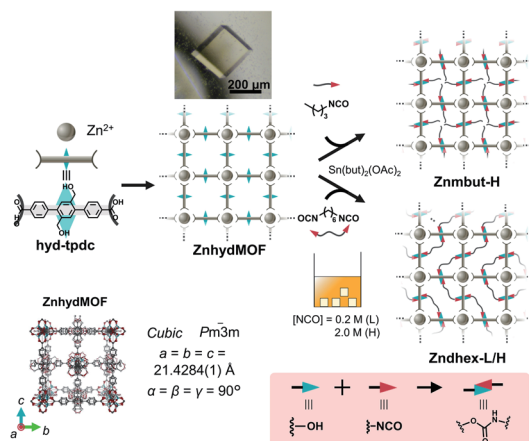


図 1 本研究の概要と ZnhydMOF の結晶構造。

2025 年 3 月 9 日 受理

* 豊田理研スカラー

豊田工業大学工学部先端工学基礎学科

置することで、MOFの細孔中でウレタン形成反応を行った。粉末X線回折（XRD）測定から、反応後も結晶構造を維持していることが明らかとなった。IR測定より 3320, 1720, 1530 cm^{-1} にそれぞれ $\nu_{\text{N-H}}$, $\nu_{\text{C=O}}$, $\delta_{\text{N-H}}$ に由来するピークが反応後に出現したことから、ウレタン結合の生成が示唆された。さらに、 ^{13}C CP MAS 固体 NMR 測定スペクトルにおいて、ウレタンのモデル化合物に存在する 157 ppm のウレタン結合の C=O に由来するピークが ZnhydMOF には観測されず、反応後の試料にのみ観測されたことから、MOF の細孔中でウレタン結合の形成が示唆された。

3. 機械的特性

1 粒の単結晶 MOF の機械的特性を調べるため、圧縮破壊試験を行った。反応前の ZnhydMOF の圧縮破壊強度は 6 MPa、高濃度のモノイソシアネートと反応後の Znmbut-H と低濃度のジイソシアネートと反応後の Zndhex-H はそれぞれ 25 MPa と 13 MPa であり、圧縮破壊強度がやや向上した。他方で、高濃度のジイソシアネートと反応後の Zndhex-H は、反応前の 30 倍以上の 213 MPa へと向上した。また、応力-ひずみ曲線からヤング率を求めたところ、ZnhydMOF と Zndhex-H ではそれぞれ 0.024 GPa と 1.24 GPa と求められ、50 倍以上向上した。さらに、圧縮破壊試験後の試料を顕微鏡観察すると、ZnhydMOF、Znmbut-H、Zndhex-L は試験後に粉砕していたのにも関わらず、Zndhex-H は 60% の応力を与えてもひび割れと変形にとどまっており、非常に高い強靱性を示すことが明らかとなった。

4. MOF 中での化学反応の分析

機械的特性の違いの起源を明らかにするため、化学的に MOF の結晶を分解した。MOF の有機配位子と金属イオンの結合は酸性条件下で分解できる。ZnhydMOF、Znmbut-H と Zndhex-L は酸性溶液中で結晶が溶解した一方で、Zndhex-H は酸性溶液中でも形状を維持し、やや膨潤した（dhex-H）。XRD 測定において、酸性溶液への浸漬後の dhex-H の回折パターンの消失から、アモルファスの高分子ゲルへ転化したことが明らかとなった。つまり、Zndhex-H 中で高分子の三次元ネットワークが生成したと考えられる。ジヒドロキシの有機配位子とジイソシアネートとの反応のため、ウレタン形成反応のみでは直鎖状ポリマーが生成する。過剰量のイソシアネート存在下では、イソシアネートが三量化したシアヌレンもしくはイソシアネートとウレタン結合の反応によるアロファネートの生成により架橋点が形成されたと考えられる。また、dhex-H の圧縮破壊試験から、圧縮破壊強度とヤング率はそれぞれ 8 MPa と 0.018 GPa と脆弱な機械的強度を示したことから、Zndhex-H の強靱な機械的特性は ZnhydMOF や dhex-H の個別の機械的特性に由来するのではなく、複合化することで発現する性質であることが明らかとなった。 ^{13}C CP MAS 固体 NMR 測定より、シアヌレンのモデル化合物における C=O に由来する 150 ppm のピークは Znmbut-H および Zndhex-H のいずれにも存在しなかったことから、シアヌレンの形成は生じていないことが示唆された。また、Znmbut-H を $\text{D}_2\text{SO}_4/\text{DMSO}-d_6$ 中で分解した試料の ^1H NMR スペクトルにおいて、末端のメチル基に 2 種類のピークが確認され、フェニル基の領域の積分比と比較してアルキル鎖の領域は過剰量存在しており、アロファネート形成による二種類の末端の生成であると考えられた。また、dhex-H を $\text{DMSO}-d_6$ で膨潤させた ^1H FGMAS NMR 測定を行ったところ、分解した Znmbut-H と類似したスペクトルを示し、過剰量のジイソシアネートが反応していることが明らかとなった。以上の結果から、ZnhydMOF 中で過剰量のイソシアネートが存在した場合に、アロファネートが形成されることで高分子ネットワークが形成し、機械的強度の向上につながったと考えられる。また、Zndhex-H を色素溶液に浸漬すると、結晶の内部まで着色したことから多孔性を維持していることが明らかとなった。

5. 結言

ウレタン形成反応による結晶成分結合法を用いて MOF 中の有機配位子を重合することで、MOF 単結晶 1 粒の機械特性の大幅な向上に成功した。反応液中の過剰なイソシアネートにより、MOF の有機配位子が重合したポリウレタンとポリアロファネートネットワークを形成した。MOF と高分子ネットワークを共有結合的に複合化することで、多孔性を維持したまま反応前の 30 倍以上の圧縮破壊強度、50 倍のヤング率を示すことが明らかとなった。

REFERENCES

- 1) M. Eddaoudi, J. Kim, N. Rosi, D. Vodak, J. Wachter, M. O'Keeffe and O. M. Yaghi, *Science*, **295** (2002) 469.
- 2) Z. Wang and S. M. Cohen, *J. Am. Chem. Soc.*, **129** (2007) 12368.
- 3) J. P. Gong, Y. Katsuyama, T. Kurokawa and Y. Osada, *Adv. Mater.*, **15** (2003) 1155.
- 4) T. Iizuka, K. Honjo and T. Uemura, *Chem. Commun.*, **55** (2019) 691.
- 5) S. Anan, Y. Mochizuki, K. Kokado and K. Sada, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **58** (2019) 8018.
- 6) S. Anan, K. Sada and K. Kokado, *Asian J. Org. Chem.*, 2025, *Accepted Articles*. doi:10.1002/ajoc.202400642

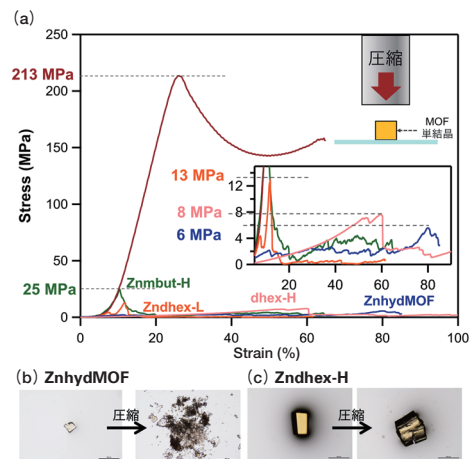


図2 (a) 圧縮破壊試験の応力-ひずみ曲線。
(b,c) 圧縮破壊試験前後の結晶の顕微鏡像。