



多孔性分子結晶の構造解析

張 中岳¹, 三角 勇気²

1 名古屋大学物質科学国際研究センター, 2 名古屋大学大学院理学研究科

キーワード：MOF, ポーラス結晶

1. 背景と研究目的

Metal-Organic Framework (MOF) は金属イオンと有機配位子が相互作用することで形成される多孔性物質で、金属イオンと配位子を変えることで興味深い性質が現れるため、機能性材料として様々な研究がなされている。その中でも、広がった π 共役系を持ち、一般的なMOFよりも高い伝導度を示す導電性2次元(2D)MOFが、近年関心を集めている^[1]。導電性2D MOFの中では、配位子にトリフェニレン誘導体を用いたM-CAT-1 (M = Co, Ni, Cu, Zn) が知られているが^{[2][3]}、それらの詳細な電子構造は明らかにされていない。そこで本実験による硬X線領域でのXAFS測定により、電子構造を明らかにすることを試みた。また、配位子にトリプチセン誘導体を用いた新奇のMOFであるM-Trip-R (M=Co, Cu, Ni R=H, Me)についても同様の実験を行い、電子構造の解析を試みた。

2. 実験内容

ビームラインBL5S1において、M-CAT-1、M-Trip-Rの各サンプルに対して透過XAFS測定を行った。また、参照物質としてCuSO₄·5H₂O、NiSO₄·6H₂O、Co(NO₃)₂·6H₂O、Zn(NO₃)₂·6H₂O、Cu₂Oの測定も行った。測定用ペレットは、サンプルと窒化ホウ素を混合したものをプレス機で押し固めて作成した。測定は室温にて行った。

3. 結果および考察

Co、Ni、Zn-CAT-1とCo-Trip-H、Co-Trip-Me、Ni-Trip-H、Ni-Trip-MeではXAFS測定結果より、金属中心が+2価であることが分かった。Cu-CAT-1とCu-Trip-HではFig. 1.に示すように、Cu中心が+2価の部位と+1価の部位が混在することが示唆された。この混合価数は格子欠陥等により生じた可能性が考えられる。Cu(I)とCu(II)がどれくらいの割合で存在するかといった定量的な議論については、X線光電子分光などの他の測定手段を用いて検討する予定である。また、今回の測定結果のEXAFS解析から、金属中心周りの配位環境についても検討していく予定である。

4. 参考文献

1. Sun, L.; et al., *Angew. Chem., Int. Ed.* **2016**, *55*, 3566.
2. Hmadeh, M.; et al., *Chem. Mater.* **2012**, *24* (18), 3511.
3. Valvekens, P.; et al., *Top. Catal.* **2016**, *59*, 1757.

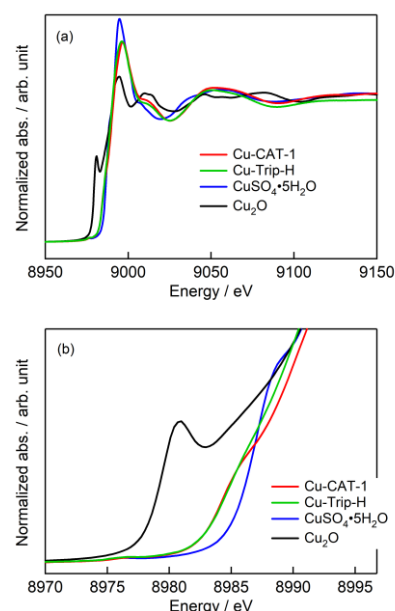


Fig. 1. (a) XAFS spectra of Cu-CAT-1, Cu-Trip-H, CuSO₄·5H₂O, and Cu₂O (b) The spectra at pre-edge area