



硬 X 線 XAFS を用いた Mn_3HHTP_2 の局所構造の決定

堀毛 悟史
京都大学

キーワード：電子伝導性 MOF

1. 背景と研究目的

金属有機構造体(MOF)はガス分離やガス貯蔵、触媒などに応用されてきた。また MOF の規則的な構造を利用してプロトン伝導や電子伝導を示す MOF も報告されている。これらの中でも電子伝導性を示す MOF は金属と配位子の軌道がうまく重なり合わないために実現が困難な状況であったが、近年では π 共役系の広がった 2,3,6,7,10,11-ヘキサヒドロキシトリフェニレン(HHTP)やヘキサチオールベンゼンのような化合物を用いることで高い電子伝導性を示す MOF が報告され始めている^{[1],[2]}。このような報告例から MOF を用いて高い電子伝導性を実現するためには π 共役系の配位子とうまく軌道が重なり合う金属の選定と MOF の結晶性が重要である。我々は HHTP と Mn^{2+} の MOF(Mn_3HHTP_2)に着目し XAFS 測定をすることで構造の詳細を評価しようと試みた。

2. 実験内容

HHTP と金属の錯体では結晶構造中に存在している 2D レイヤー構造が単一の場合とディスクリート錯体と 2D レイヤー構造が交互に積層した場合の 2 種類あることが示唆されている。また中心金属の価数の評価も重要になる。そこで Mn の吸収端の比較や XANES、EXAFS 領域の解析を行うことで構造の詳細を得ることを目指した。また Mn_3HHTP_2 の粉末と窒化ホウ素を混合し、直径 10mm、厚さ 1mm のペレットを作成し XAFS 測定を行った。参照サンプルとしては酸化マンガン、マンガンフタロシアニンを用いた。

3. 結果および考察

Mn -HHTP のピークの立ち上がりが酸化マンガンやマンガンフタロシアニンと良い一致を示していることから中心金属である Mn の価数は 2 価であることが示唆された。しかしピークトップの位置が参照サンプルとは異なるため配位数に関する情報については更なる検討が必要である。また中心金属周りの配位環境については XANES と EXAFS 領域の詳細な解析を現在進めているところである。

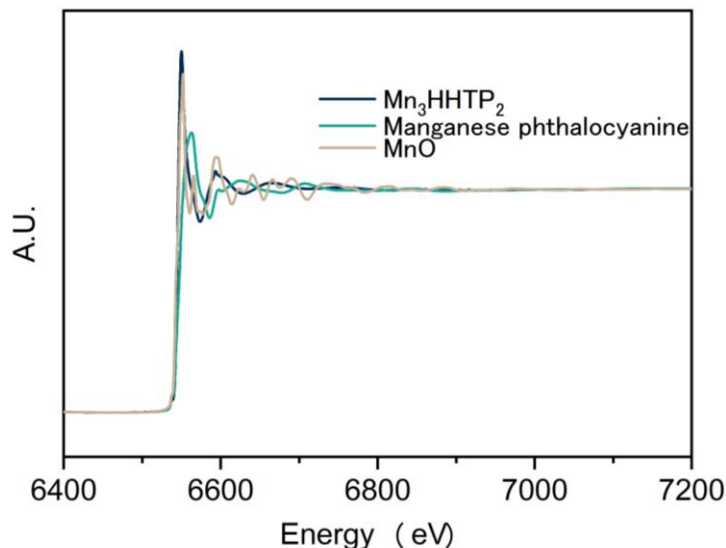


Fig1. Mn_3HHTP_2 、酸化マンガン、マンガンフタロシアニンの XAFS

4. 参考文献

1. M. Hmadeh. *et al.*, *Chem. Mater.* **2012**, 24, 3511
2. X. Huang. *et al.*, *Nat. Commun.* **2015**, 6, 7408