

(様式第 5 号)

## 光電子分光測定による金属有機構造体の電子状態に関する研究 Study on electronic structure of metal-organic framework by photoelectron spectroscopy

江口 敬太郎・山本 祥平  
Keitaro Eguchi and Syohei Yamamoto

名古屋大学大学院理学研究科  
School of Science, Nagoya University

- ※ 1 先端創生利用（長期タイプ）課題は、実施課題名の末尾に期を表す（Ⅰ）、（Ⅱ）、（Ⅲ）を追記してください。
- ※ 2 利用情報の公開が必要な課題は、本利用報告書とは別に利用年度終了後 2 年以内に研究成果公開（論文（査読付）の発表又は研究センターの研究成果公報で公表）が必要です（トライアル利用を除く）。
- ※ 3 実験に参加された機関を全てご記載ください。
- ※ 4 共著者には実験参加者をご記載ください（各実験参加機関より 1 人以上）。

### 1. 概要

$\text{Mn}(2,7\text{-AQDC}) \{ \text{Mn}(2,7\text{-AQDC}) = [\text{Mn}_4(2,7\text{-AQDC})_4(\text{DMA})_3]_\infty$ 、AQDC = Anthraquinone Dicarboxylate、DMA = Dimethylacetamide } および Ni-trip-R (trip = triptycene、R = H, Me) について化学状態を調べるため X 線光電子分光測定を行った。Tetrathiafluvalene (TTF) を挿入した  $\text{TTF}@\text{Mn}(2,7\text{-AQDC})$  の Mn 2p のスペクトルと挿入前のスペクトルに顕著な違いは見られなかった。Ni-trip-R の Ni 2p スペクトルからは、Ni の価数が 2 価であることが分かった。

#### (English)

X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) was performed for chemical analysis of  $\text{TTF}@\text{Mn}(2,7\text{-AQDC})$  and Ni-trip-R. The Mn 2p XPS of  $\text{TTF}@\text{Mn}(2,7\text{-AQDC})$  was almost same with that of  $\text{Mn}(2,7\text{-AQDC})$ . Judging from the Ni 2p XPS of Ni-trip-R, the valence state of Ni in the MOFs were expected to be divalent.

### 2. 背景と目的

金属有機構造体 (MOF) は多座有機配位子と金属クラスターの架橋により形成される配位性高分子であり、ゲスト分子を収容可能なナノサイズの内部空間を有していることから、ガス吸着、分離精製、有機反応での触媒材料、分子センサーなどの MOF の応用は世界的に広く研究されている分野である[1]。多孔性素材として MOF への分子挿入は数多く行われているものの、そのほとんどは不活性な「容器」としての利用の域を出ず、ホストとなる MOF とゲスト分子間での強い相互作用について

の研究はほとんどない。本研究では、伝導性と巨大な内部空間を両立させ、デバイス応用とゲスト分子挿入によるデバイス特性変化を目指して設計した Ni-trip-R および、ドナー性ゲスト分子挿入により電荷移動錯体が形成可能な Mn-MOF (図 1) について分子挿入効果と置換基効果、価電子状態について調べるため X 線光電子分光 (XPS) 測定を行った。

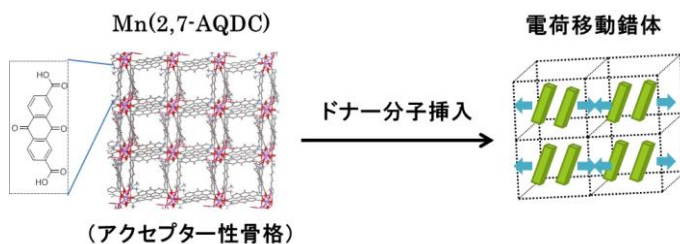


図 1. 分子挿入による MOF の電荷移動錯体の形成。

### 3. 実験内容 (試料、実験方法、解析方法の説明)

Mn(2,7-AQDC)、TTF@Mn(2,7-AQDC)、Ni-trip-H、Ni-trip-Meの粉末試料はカーボンテープ上に少量を貼りつけて固定したのち、真空装置内へと導入した。X線光電子分光測定は、ビームライン12においてMg K $\alpha$ 線を用いて行った。

### 4. 実験結果と考察

室温で測定した Mn(2,7-AQDC)および TTF@Mn(2,7-AQDC)の XPS を図 2 に、Ni-trip-H および Ni-trip-Me の結果を図 3 に示す。Mn(2,7-AQDC)について TTF 挿入前後の XPS を比較すると、TTF の挿入による S 2p のピークの出現は確認されたものの、Mn 2p において顕著な違いは見られなかった。そのため、TTF を挿入したケースでは、Mn サイトの化学状態が大きく変化することはないということが分かった。

Ni-trip-H および Ni-trip-Me における Ni 2p<sub>3/2</sub> のピーク位置は、856 eV 付近に観測された。この値は、Ni(OH)<sub>2</sub> のピーク位置 856.2 eV [2] とほぼ同じ位置であることから、Ni の価数は 2 価であると考えられる。また、Ni-trip-H および Ni-trip-Me を比べると、Ni-trip-Me のピークがおおよそ 0.7 eV 高結合エネルギー側に観測された。そのため、置換基の影響により、Ni の配位環境に違いが生じていることが示唆される。

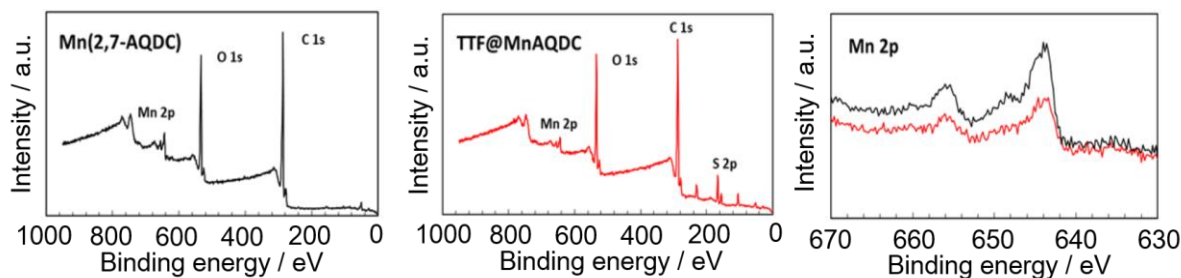


図 2. Mn(2,7-AQDC)、TTF@Mn(2,7-AQDC)の XPS.

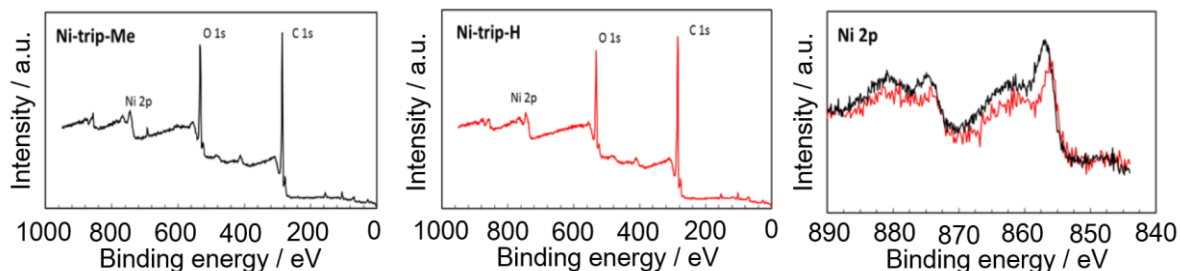


図 3. Ni-trip-Me、Ni-trip-H の XPS.

### 5. 今後の課題

Mn-MOFs については、ゲスト分子の挿入による Mn サイトの電子状態・磁気特性の変化を期待させる兆候は見られなかったため、今後 MOF の設計およびゲスト分子について再検討する必要がある。また、Ni-trip-R の MOF については、R 基の違いにより Ni サイトにおける配位環境が変化していることを示唆する結果が得られた。そのため、今後はこの影響が Ni-trip-R の MOF の電気伝導や磁気特性にどの程度関わってくるのか検討していく予定である。

### 6. 参考文献

- [1] Z. Zhang et al., Chem. Mater. 28 (2016) 1298.
- [2] H.W. Nesbitt et al., Phys. Chem. Minerals 27 (2000) 357.

### 7. 論文発表・特許 (注: 本課題に関連するこれまでの代表的な成果)

- Z. Zhang et al., J. Am. Chem. Soc. 136 (2014) 16112.
- Z. Zhang et al., Eur. J. Inorg. Chem. 8 (2016) 1242.

### 8. キーワード (注: 試料及び実験方法を特定する用語を 2~3)

MOF、電荷移動錯体、XPS

### 9. 研究成果公開について (注: ※2に記載した研究成果の公開について①と②のうち該当しない方を消してください。また、論文(査読付)発表と研究センターへの報告、または研究成果公報への原稿提出時期を記入してく

さい（2017年度実施課題は2019年度末が期限となります）。  
長期タイプ課題は、ご利用の最終期の利用報告書にご記入ください。

① 論文（査読付）発表の報告                      （報告時期：2019年4月予定）