

(様式第5号)

有機分子結晶から調製した規則性高分子および炭素材料の  
粉末 X 線回折による結晶構造解析  
Crystal structure analysis of ordered structured polymers and carbon materials  
prepared from organic molecular crystals using powder X-ray diffraction

吉井丈晴, 千田晃生  
Takeharu Yoshii, Koki Chida

東北大学多元物質科学研究所  
IMRAM, Tohoku University

1. 概要 (注：結論を含めて下さい)

本課題では 8 つのエチニル基を有する金属ポルフィリン分子について、その分子結晶構造を明らかにすることを目的として粉末 X 線回折測定を行った。その結果、Ni, Co, Cu のどの金属を挿入しても、同じ結晶構造を有することが明らかとなった。さらに、Co/Cu 二元金属分子結晶については、Co 体と Cu 体が均一に混合されて分子結晶を構成しているものと推察された。

(English)

In this study, powder X-ray diffraction measurements were carried out to clarify the molecular crystal structure of metalloporphyrin molecules with eight ethynyl groups. The crystal structure of the metalloporphyrin molecules was found to be the same regardless of the types of metal centers. Furthermore, it was suggested that the Co- and Cu-type molecules were homogeneously mixed to form the Co/Cu binary molecular crystal.

2. 背景と目的

金属有機構造体(MOF)は 3 次元規則構造を有し、化学構造設計が可能な材料である。一方で、炭素材料は熱・化学的安定性や高導電性を有し、電極材料として汎用される。両者の長所である規則構造および熱・化学的安定性、導電性を兼ね備えた材料が実現できれば、電極触媒反応において活性・選択性の飛躍的な向上が期待される。既往研究で MOF を炭素化する試みがあるものの、熱処理中に規則構造が崩壊してしまう課題があった。これに対し、我々はエチニル基などの重合部位を導入した金属ポルフィリンを熱処理することで、有機結晶由来の規則構造を維持した特異な炭素構造体(OCF)の調製を報告してきた<sup>1)4)</sup>。OCF は金属が規則的に埋め込まれた炭素材料であり、CO<sub>2</sub> からの CO 生成を達成している<sup>1)3)</sup>。さらに、最近では前駆体分子の検討により、マイクロ細孔が発達した比表面積約 600 m<sup>2</sup>/g の OCF の調製を報告している<sup>4)</sup>。すなわち、MOF のように規則的にマイクロ細孔と金属が配列した、新しい炭素材料群を作り出すことに成功した。しかし、既存の OCF の金属種は Ni と Fe に限定されており、OCF 材料群の一般化や電極材料としてのさらなる応用展開には金属種の多様化が求められる。

本課題では新規合成に成功した多種の金属を有する OCF について、その前駆体の分子結晶構造を明らかにすることを目的とする。最近、新たな金属種として Cu および Co を導入した OCF の合成に成功し、さらにこれらの混合・炭素化により二元金属含有 OCF の調製を行った。しかしながら、その前駆体分子の結晶構造は不明であり、OCF のさらなる一般化には詳細な構造解析が不可欠である。そこで、SAGA-LS の BL15 にて粉末 X 線回折(PXRD)測定を行い、結晶構造解明を試みた。

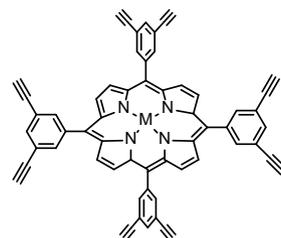


Fig. 1 Molecular structure of M-P<sub>8e</sub> (M: Cu or Co).

### 3. 実験内容 (試料、実験方法、解析方法の説明)

Fig. 1に示す8つのエチニル基を有するポルフィリン分子を合成し、中心金属としてCuおよびCoを挿入した。これを再結晶化することで、それぞれのポルフィリン分子結晶を得た(Cu-P\_8e, Co-P\_8e)。また、これらをクロロホルム中にて等量で混合、再結晶化を行うことで、Co/Cu二元金属分子結晶を得た(Co/Cu-P\_8e)。

試料を0.5 mmのキャピラリー管に充填し、常温、大気下でSAGA-LSのBL15にて粉末X線回折測定を行った(Fig. 2)。X線のエネルギーは主に12.4 keV(波長 1Å)に調整して測定を行った。検出器にはイメージングプレートを使用し、測定角度範囲は5°~60°、精度0.014°で1次元の粉末回折データを得た。

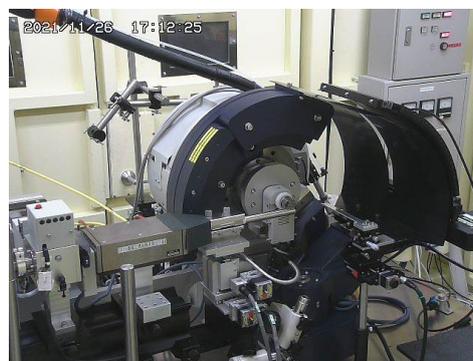


Fig. 2 Experimental set-up for PXRD measurement.

### 4. 実験結果と考察

Fig. 3にPXRD測定結果を示す。Co-P\_8eとCu-P\_8eは互いに類似した回折パターンを示した。これは既に報告しているNi-P\_8eの測定結果(CCDC 2063651)ともよく類似しており、Co-P\_8eおよびCu-P\_8eはNi-P\_8eと同様の単斜晶系の結晶構造を有することが示唆された。低角のピーク位置からCo-P\_8e, Cu-P\_8eのそれぞれの格子面間隔を算出すると、 $d_{100}$ では0.04 Å、 $d_{011}$ では0.07 Å程度異なることが分かった。

Co/Cu二元金属分子結晶(Co/Cu-P\_8e)についても、Co-P\_8e, Cu-P\_8eと同様の回折パターンを示した。さらに、 $d_{100}$ ,  $d_{011}$ を算出するとCo-P\_8eとCu-P\_8eの間の値となった。すなわち、Co/Cu-P\_8e中においてはCo-P\_8eとCu-P\_8eが相分離することなく、均一に混合して結晶を構成しているものと推察された。このことは、既に得られているSEM-EDXおよびHAADF-STEM-EDX観察結果からも支持される。今後、リートベルト解析により、より詳細に結晶構造を決定する予定である。

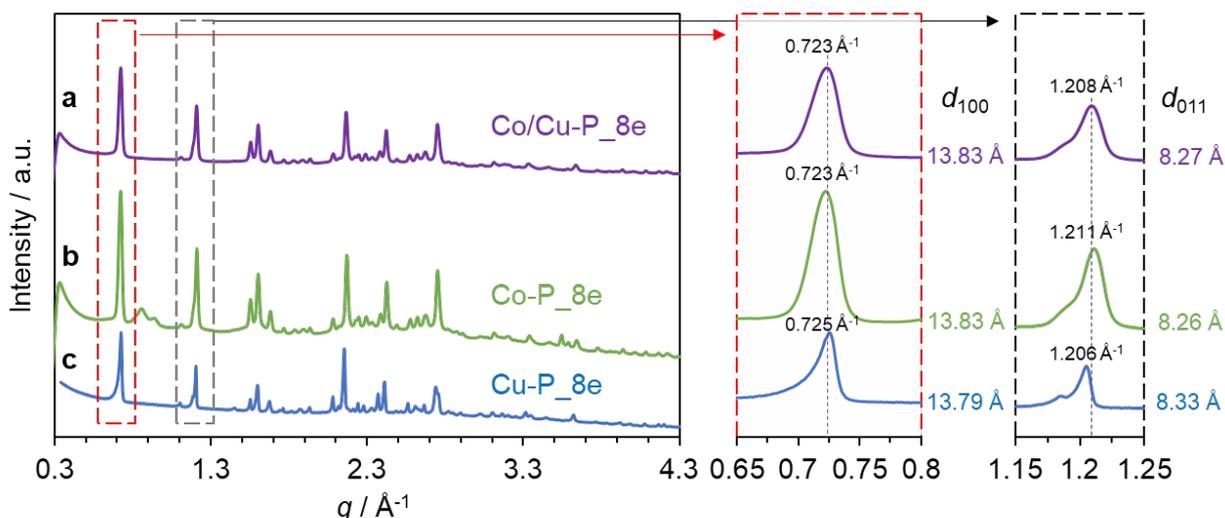


Fig. 3 XRD patterns of (a) Co/Cu-P\_8e, (b) Co-P\_8e, and (c) Cu-P\_8e.

### 5. 今後の課題

今回のPXRD測定においては、従前のSPring-8での実験条件に従いX線のエネルギー12.4 keVで測定を行った。一方、本材料組成では8.0 keVであっても計算上99%以上の透過が見込まれる。実際、8.0 keVでの測定を試したところX線は試料を十分に透過し、SAGA-LSの特性上12.4 keVの場合よりも高強度な回折ピークが得られた。今後はこの条件を使用し、他のOCF前駆体(金属ポルフィリン分子結晶)についても結晶構造解析を試みる予定である。

### 6. 参考文献

- 1) H. Nishihara, *et al.*, *Nat Commun.*, 2017, **8**, 109.
- 2) H. Nishihara, *et al.*, *Chem. Lett.*, 2020, **49**, 619-623.
- 3) M. Yamamoto, *et al.*, *Catal. Today*, 2021, **364**, 164-171.
- 4) K. Chida, *et al.*, *Chem. Commun.*, 2021, **57**, 6007-6010.

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)

- 1) H. Nishihara, T. Hirota, K. Matsuura, M. Ohwada, N. Hoshino, T. Akutagawa, T. Higuchi, H. Jinnai, Y. Koseki, H. Kasai, Y. Matsuo, J. Maruyama, Y. Hayasaka, H. Konaka, Y. Yamada, S. Yamaguchi, K. Kamiya, T. Kamimura, H. Nobukuni and F. Tani, *Nat Commun.*, 2017, **8**, 109.
- 2) H. Nishihara, K. Matsuura, M. Ohwada, M. Yamamoto, Y. Matsuo, J. Maruyama, Y. Hayasaka, S. Yamaguchi, K. Kamiya, H. Konaka, M. Inoue and F. Tani, *Chem. Lett.*, 2020, **49**, 619-623.
- 3) M. Yamamoto, K. Takahashi, M. Ohwada, W. Yuxin, K. Iwase, Y. Hayasaka, H. Konaka, H. Cove, D. D. Tommaso, K. Kamiya, J. Maruyama, F. Tani and H. Nishihara, *Catal. Today*, 2021, **364**, 164-171.
- 4) K. Chida, T. Yoshii, K. Takahashi, M. Yamamoto, K. Kanamaru, M. Ohwada, V. Deerattrakul, J. Maruyama, K. Kamiya, Y. Hayasaka, M. Inoue, F. Tani and H. Nishihara, *Chem. Commun.*, 2021, **57**, 6007-6010.
- 5) S. Fa, M. Yamamoto, H. Nishihara, R. Sakamoto, K. Kamiya, Y. Nishina and T. Ogoshi, *Chem. Sci.*, 2020, **11**, 5866-5873.

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)

規則性炭素構造体(OCF), 粉末 X 線回折, 結晶構造解析

9. 研究成果公開について

論文 (査読付) 発表の報告

(報告時期： 2023 年 3 月)