

(様式第 5 号)

発光・磁気特性を組み込んだ配位高分子および
共有結合性有機構造体の粉末 X 線構造解析
Powder X-ray diffraction of Coordination Polymers and Metal-Covalent Organic
Frameworks Incorporating magnetism or Luminescent Property

芳野 遼
Haruka Yoshino

東北大学金属材料研究所
Institute for Materials Research (IMR), Tohoku University

1. 概要 (注：結論を含めて下さい)

本申請課題では、粉末 X 線回折測定を通して発光特性を組み込んだ配位高分子や共有結合性有機構造体である $\text{Cd}(\text{pmd})[\text{Ag}(\text{CN})_2]$ (**1**), $[\text{Ru}_2(\text{dpda}-\text{CNPhCO}_2)_4(\text{THF})_2]$ (**2**) の構造情報を明らかにすることを目的とした。Le Bail 解析から、**1** は異方的な熱膨張を示し、**2** は ABC スタッキングを有する二次元層状構造であることを明らかにした。

(English)

In this work, we aimed to determine the detailed structural information of two types coordination frameworks $\text{Cd}(\text{pmd})[\text{Ag}(\text{CN})_2]$ (**1**) and $[\text{Ru}_2(\text{dpda}-\text{CNPhCO}_2)_4(\text{THF})_2]$ (**2**). PXRD patterns of **1** revealed that **1** displayed an anisotropic thermal expansion behavior. Moreover, Structural analysis including Le Bail method suggested that **2** forms a regular 2-D layer structure with ABC packing mode.

2. 背景と目的

金属有機構造体 (Metal-Organic Framework; MOF) は有機配位子が金属イオンを架橋することで形成される化合物群であり、柔軟な骨格構造やナノスケールの規則的な空間などの特徴を有する。近年では、MOF の骨格およびナノ細孔空間をガス吸着・分離のために活用するだけでなく、磁性や電気伝導性、触媒などといった物性を付与し、ガスや小分子の化学的吸脱着などの刺激によって、骨格の物性を自在に制御する機能性材料の開発が活発に行われている。申請者のグループでは、物理的・化学的な刺激応答を示す発光・磁気特性を組み込んだ配位高分子および共有結合性有機構造体 (COF) である $\text{Cd}(\text{pmd})[\text{Ag}(\text{CN})_2]$ (**1**; Fig. 1(a)), $[\text{Ru}_2(\text{dpda}-\text{CNPhCO}_2)_4(\text{THF})_2]$ (**2**; Fig. 1(b)) を合成した。これらの詳細な熱膨張挙動や構造情報を取得することを主な目的として BL-15 の粉末 X 線回折測定を行った。

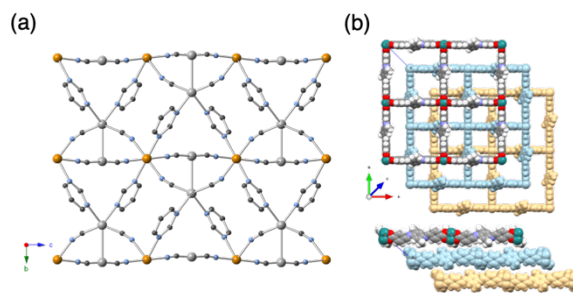


Fig. 1. **1, 2** の結晶構造

3. 実験内容 (試料、実験方法、解析方法の説明)

1, 2 の構造評価は、Hilgenberg 社製の X 線結晶解析用キャピラリー (材質：ボロシリケートガラス、長さ：80mm、内径：0.2mm) に粉末サンプルを封入し、BL-15 の粉末 X 線回折装置を用いて実施した。二次元半導体検出器を 2θ 走査し、 2θ 角度範囲は $2^\circ \sim 57^\circ$ の測定条件で行った。温度制御は Cryo (Rigaku) を用いて 100-300K の範囲で行い、露光 100 second で行った。X 線波長は SRM 640e を用いて校正し、 $\lambda = 1.08\text{\AA}$ とした。

4. 実験結果と考察

300-100 K での VT-PXRD パターンを測定して **1** の熱膨張を評価した結果、 $\alpha_a = +12.5(2.4) \text{ MK}^{-1}$ ($\text{MK}^{-1} = 10^{-6}\text{K}^{-1}$), $\alpha_b = +53.5(3.6) \text{ MK}^{-1}$, $\alpha_c = -23.1(7.6) \text{ MK}^{-1}$ という結果が得られ、異方的な熱膨張を起こしていることが分かった (Fig. 2(a)-(c))。また、発光中心の Ag-Ag サイトに関する b 軸は正の熱膨張を示しており、thermochromic luminescence との相関を得ることに成功した (Fig. 2(d))。また、**2** に関しては得られた PXRD パターンから構造シミュレーションを行い、AAA, ABC パッキングなど様々な条件を検討した結果、得られた化合物は ABC パッキング、かつ活性中心サイトを生成可能な二次元層状構造であることが示唆された (Fig. 2(e), (f))。

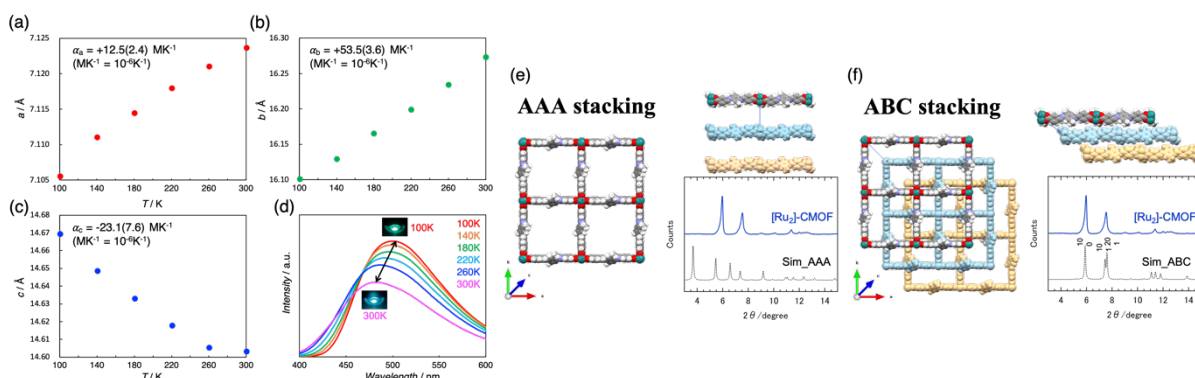


Fig. 2. (a)-(c) **1** の熱膨張挙動、(d) **1** の発光スペクトルの温度依存性、(e), (f) **2** の構造シミュレーション結果

5. 今後の課題

本申請課題の実施により、**1** の系では構造変化・発光特性の相関関係を明らかにすることに成功した。この化合物は燐光性 Ag-MOF の中で最も高い発光効率を示す化合物であり、詳細な構造情報や DFT 計算の結果から発光プロセスの機構解明に至った。**2** の系では、構造シミュレーションの結果から有用な構造情報を取得することに成功し、化合物中の Ru 中心は CO_2 還元をはじめとする触媒活性サイトとして機能することが示唆された。今後は九州大学先導研の山内教授との共同研究を行い、**2** の電極触媒としての可能性を模索する予定である。

6. 参考文献

なし

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 の系はすでに論文執筆作業がほぼ完了しており、現在は共同研究者の方々に確認をいただいている状況である。全ての意見を総括的に取りまとめ、2022 年中の論文投稿を予定している。

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)

配位高分子、発光特性、共有結合性有機構造体、粉末 X 線回折

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ださい (2019 年度実施課題は 2021 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: 2022 年 12 月投稿予定)