

ゲスト分子挿入による MOF の電子および電気化学特性の変化

(名古屋大学院・理¹, 名大物質国際セ²) ○山本祥平¹, 張中岳^{1,2}, 阿波賀邦夫^{1,2}

Modulation of the Electronic and Electrochemical Properties of Metal Organic-Frameworks with Guest Introduction

(Graduate School of Science, Nagoya Univ.¹, Research Center for Materials Science, Nagoya Univ.²)○Yamamoto Shouhei¹, Zhang Zhongyue^{1,2}, Awaga Kunio^{1,2}

【序論】

金属と有機配位子から形成される MOF は多孔質結晶であり、ガス吸着、正極、分離精製、触媒材料などのさまざまな利用が期待されている物質群である。現在、その基礎物性や応用について幅広く研究が行われている。MOF の一つの応用の例として、藤田、猪熊らの報告した結晶スポンジ法が注目を集めている。これは、ホスト-ゲスト相互作用により周期的配列を持つ結晶スポンジ内にゲスト分子を配向させ、微量な化合物や結晶性を示さない化合物でも構造解析が可能な手段である^[1]。また当研究室からは、金属と有機配位子が独立に酸化還元活性を示す MOF、[Mn₇(2,7-AQDC)₆(2,6-AQDC)(DMA)₆]。 (以下、Mn-MOF と略記, AQDC = anthraquinone dicarboxylics, DMA = *N,N*-dimethylacetamide) を報告しており、リチウム電池の正極材料として高い活性を示した^[2]。その結晶構造は P-1 に属し、7 つの Mn 原子が形成するクラスターを AQDC が架橋する構造をとっている(図 1a)。Mn-MOF は有機配位子として、アクセプター性を示すキノン骨格を有しているため、ドナー分子挿入を行った場合、ドナー・アクセプター相互作用によりゲスト分子が配向する事が期待される。そこで、本研究では、Mn-MOF に TTF などのドナー分子を挿入、これに伴う構造や物性変化を検討した。

【結果と考察】

Mn-MOF 10mg を TTF 12.5mg を溶解させた CH₂Cl₂ 5ml 溶液に浸漬し空気化にて静置し、溶媒を蒸発させた。その後、析出した TTF を真空下、60°C の昇華で未挿入 TTF を除去し、サンプル (TTF@MnMOF) を回収した。Mn-MOF は淡黄色であるのに対し、TTF@MnMOF は暗緑色を示した。

TTF@MnMOF について、X 線構造解析を行ったところ、TTF を含めてその構造を最適化することができた。その結晶構造はホストである Mn-MOF の構造を保たれており、単位格子あたりに 5 つの TTF が内包されていることが分かった (図 1b)。図 1c には単位格子あたりの構造を示したが、TTF はその対称性から 3 つに色分けされている。TTF(青)は屈曲構造をとりながらキノン骨格に配位している。一方、TTF(赤)、

(黄)は平面構造を有しキノン骨格に配位していない。したがって 2 つの TTF(青)のみがキノン骨格とドナー・アクセプター相互作用を持っていると考えられる。この TTF @MnAQDC について磁化率測定を行ったところ、磁化率曲線はわずかに正にシフトしたが、MnMOF と同様のキュリーワイス常磁性を示した。また、EPR 測定も行ったが、低温、室温ともに Mn によるブロードなピークのみが観測できた。したがって、今のところ TTF はすべて中性の状態で Mn-MOF 内に存在すると考えている。

また、他のドナー分子に対しても類似のゲスト分子挿入操作を行った。BEDT-TTF や TMTSF といった嵩高い分子に対しては、挿入操作後も色の変化に乏しく、SEM-EDX からもゲスト分子挿入が起きていないことが示唆された。よりも強いドナー分子である *N,N*-Dimethylaniline、*N,N,N',N'*-Tetramethyl-*p*-phenylenediamine (TMPDA) に対しては、挿入後はラジカルに由来すると考えられる黒紫色を示した。これらの分子に対しても X 線構造解析を行ったところ、Mn-MOF の骨格の保持は示唆されているものの、ゲスト分子に重元素を含んでいないため強い回折が得られず、ゲスト分子の存在は確認できていない。弱い π ドナーである Pyrene については、挿入操作後は CT 相互作用に由来すると思われる橙色を示した。

以上、正極活性を持つ機能性 MOF、Mn-MOF への TTF の分子挿入は成功し X 線結晶解析に成功した。他のドナー分子についても、シンクロトロン等の強い線源を用いることで構造解析が可能になると考えられる。今後は TMPDA 等の分子挿入後の X 線構造解析を続けるとともに、伝導性や光学的特性などのさまざまな測定により物性変化を明らかにしていく予定である。

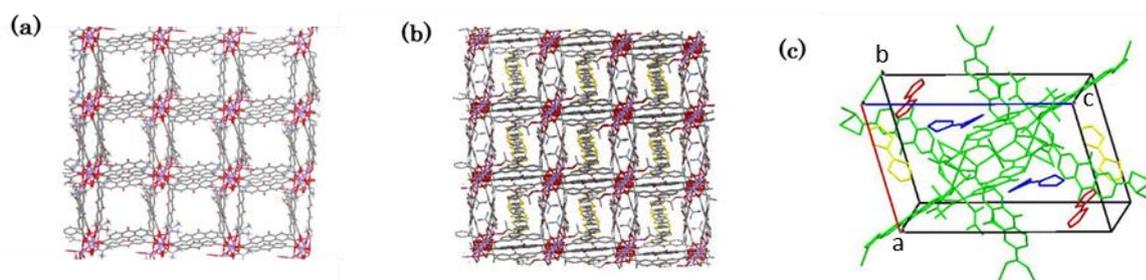


図 1,(a) Mn-MOF(as-prepared)の構造 (b) TTF@Mn-MOF の構造
(c)単位格子と TTF の色分け

参考文献

- [1] Y. Inokuma, S. Yoshioka, J. Ariyoshi, T. Arai, Y. Hitora, K. Takada, S. Matsunaga, K. Rissanen, M. Fujita. *Nature*. **495**, 461 (2013).
- [2] Z. Zhang, H. Yoshikawa, K. Awaga, *Chem. Mater.* **28**, 1298 (2016).