



## 多孔性分子結晶の構造解析

張 中岳、珠玖 良昭、水野 麻人、山本 祥平  
名古屋大学理学研究科

キーワード：結晶スポンジ法, MOF, 分子性ラジカル, ポーラス結晶

### 1. 背景と研究目的

近年、金属有機構造体(MOF)の内部空間を利用した反応場、ガス吸着、ゲスト分子の挿入制御などの研究が盛んに行われている。2013年に藤田、猪熊らにより報告された結晶スポンジ法<sup>1)</sup>は、MOF内の空孔にゲスト分子を取り込ませることで、微量な化合物や結晶化が困難なゲスト分子の構造解析を可能にし、幅広い分野への応用が期待されている。これまでに我々は、Mn-MOF<sup>2)</sup>を合成し、リチウム電池の正極活物質としての高い活性を見出してきた。Mn-MOFは、アクセプター性を示すキノン骨格を有しているため、ドナー分子との相互作用による物性の変化を期待し、TTF(tetrathiafulvalene)、TMPDA(*N,N,N',N'*-tetramethyl-*p*-phenylenediamine)等のドナー分子をMn-MOFへ導入した。高輝度の放射光を利用することで、高分解能の回折データを収集し、ゲスト分子の精密な構造解析を行うことを目的とした。また、分子性ラジカルからなる新規3次元結晶についてもX線回折実験を行った。

### 2. 実験内容

Mn-MOFに対して各種ドナー分子(TMPDA等)を挿入した結晶及び分子性3次元結晶を持ち込み、BL2S1にてX線回折実験を行った。波長0.75 Åの放射光を用いて、-150°Cで回折データの収集を行った。

### 3. 結果および考察

ドナー分子を挿入したMn-MOFでは、高輝度の放射光を使用することで、汎用X線測定装置では得ることができなかった高い分解能( $2\theta = 55^\circ$ 程度)の回折像を得ることができた。これにより、MOF骨格だけでなく、ゲスト分子の構造解析に成功し、Mn-MOFが結晶スポンジの一つとして使用できることが明らかとなった。今後、得られた構造と物性の相関について詳細な検討を行う予定である。分子性3次元結晶に関しては、汎用X線測定装置と比べて分解能の改善がみられたが、最大で $2\theta = 10^\circ$ 程度までしか回折点を得ることができなかった。この結晶の構造解析には至らなかったが、得られた格子定数は、最大で90 Å程度であり、分子性結晶としては比較的大きい単位格子を有することがわかった。今後、結晶化条件を改善し、結晶性、結晶サイズを向上させることで、より高角まで回折点を得られる結晶の作製を検討していく予定である。

### 4. 参考文献

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