



多孔性分子結晶の構造解析

張 中岳

名古屋大学物質科学国際研究センター,

キーワード：MOF, ポーラス結晶

1. 背景と研究目的

Metal-Organic Framework (MOF) は金属イオンと有機配位子が相互作用することで形成される多孔性物質で、金属イオンと配位子を変えることで興味深い性質が現れ、機能性材料として様々な研究がなされている。しかしながら、いくつかの MOF では高品質の単結晶を得ることは困難である。また他の MOF の中には、未知の原子価を有する異なる金属カチオンによってドーピングされたものもある。したがって、それらの物理的性質を解析すべく、XANES および EXAFS 測定によって、MOF の金属カチオンの原子価および局所構造を決定することを試みた。

2. 実験内容

ビームライン BL5S1 において MOF-808-Tb, $\text{Co}_3\text{TripH}_4$ の各サンプルに対して XANES 及び EXAFS 測定を行った。また、 Tb_4O_7 , $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ の各試料も比較のための基準物質として測定した。

3. 結果および考察

2つの試料を EXAFS 法で調べた。最初の MOF は Tb (III) をドーピングした MOF-808 であり、EXAFS 法を用いて Tb (III) カチオンの配位環境を調べた。EXAFS スペクトルより、MOF 中の Tb (III) カチオンが $\text{Tb}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ と同じ配位環境を持つことが分かった。もう片方の MOF に関しては、Co カチオンの原子価は知られていなかった。結晶構造から、Co カチオンは Co (III) と Co (II) の混合物であると予測された。しかしながら、XANES スペクトルより全ての Co カチオンが Co (II) カチオンであることが示唆された。そのため、MOF 中の配位子の価数を見直す必要がある。(Fig.1)

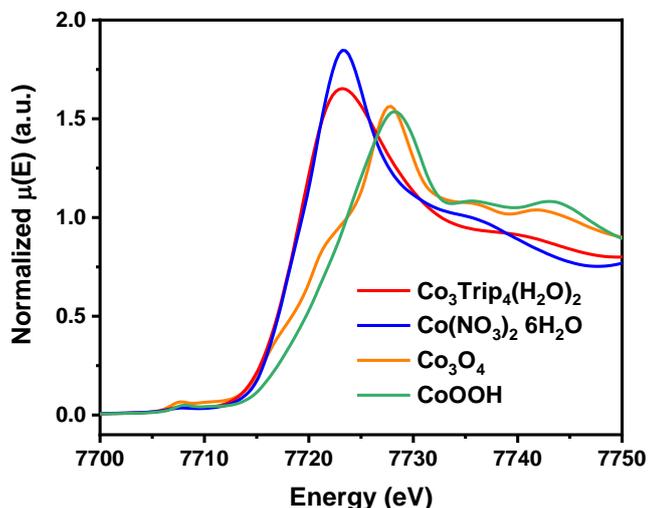


Fig.1 The XANES spectrum of $\text{Co}_3\text{TripH}_4$ MOF and references. It is clear that the valence of Co cations are Co(II).