



高精度粉末 X 線回折測定による 導電性 MOF の構造—物性相関の解明

井口 弘章

名古屋大学大学院工学研究科

キーワード：金属錯体，電気伝導

1. 背景と研究目的

多孔性配位高分子 (MOF) をはじめとする分子を基盤とした多孔性結晶材料は、金属イオンや有機分子といった構成要素を自在に組み合わせることで、多様な構造を構築できる多孔性材料として盛んに研究されている。これらの多孔性材料を電極などの電子材料として利用するには電気伝導性を付与する必要があるが、そのための方法論は未だ限られている。そこで我々は、配位高分子骨格のビルディングブロックとして多用されているパドルホイール型二核金属錯体に着目した。二核金属錯体が混合原子価状態にある場合は、アキシシャル位の配位子との結合を介してキャリアが伝導する through-bond の電気伝導性が発現し、ゲスト分子の脱挿入による伝導性変化を用いたセンシングなどへの応用も期待されている。しかし、through-bond の電気伝導性を実現できる配位子は極めて限られている。一方で、エカトリアル配位子の π 共役平面骨格間の π 積層相互作用を介した through-space の電気伝導性についての報告はほとんどない。そこで本研究では、 π 積層相互作用が through-space の電気伝導性に与える影響を明らかにすることを目指し、広い π 共役平面を有する 2-ピレンカルボン酸をエカトリアル配位子に持つ $\text{Ru}_2(\text{II}, \text{II})$ 錯体を複数合成した。これらはいずれも電気伝導性を示すことが確かめられた。このうち、*N,N*-ジメチルホルムアミド (DMF) がアキシシャル位に配位子した錯体 (Ru-DMF) は、分子間のナノ空間に結晶溶媒として別の DMF 分子が含まれていることがわかっており、加熱処理による DMF 分子の脱離によって結晶構造が変化することが、研究室での予備的な粉末 X 線回折測定によって示唆されていた。そこで、より詳しい構造変化について検討するため、シンクロトロン光による高精度な粉末 X 線回折測定を行った。

2. 実験内容

BL5S2 ビームラインにおいて、15.5 keV のエネルギーを用いて実験を行った。予め研究室で 100 °C あるいは 120 °C で加熱処理し、0.4 mm ϕ のボロシリケートガラスキャピラリーに封入しておいた Ru-DMF の粉末 X 線回折測定を行った。

3. 結果および考察

Fig. 1 に得られた X 線回折パターンを示した。100 °C で加熱処理した試料については、研究室での予備的な測定結果と比べて明らかに強度が強くシャープな回折パターンが得られた。これについては、現在、より詳細な構造解析を進めている。120 °C で加熱処理した試料についてはパターンが顕著にブロードニングしており、高温での加熱処理によって結晶性が大きく低下することが明らかとなった。このことから、この導電性結晶の加熱による溶媒分子の脱離は 100 °C で行うことが最適であることが明らかとなった。

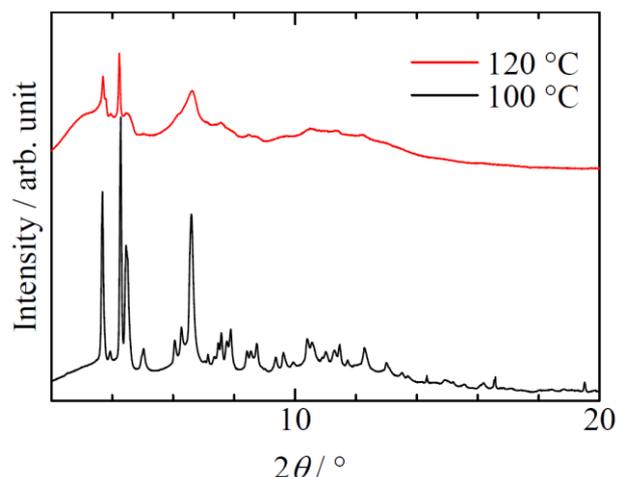


Fig.1 異なる温度で加熱処理した Ru-DMF の回折パターン