

ジスルフィド結合を有するポリマー配位子を用いた MOF の合成

(関西学院大理) ○門脇宏樹・稲石陽斗・秋吉亮平・田中大輔

Synthesis of Metal-Organic Framework Using Disulfide-Containing Polymer Ligand (*School of Science, Kwansai Gakuin University*) ○Hiroki Kadowaki, Akito Inaishi, Ryohei Akiyoshi, Daisuke Tanaka

Metal-organic frameworks (MOFs) containing metal-sulfur (M-S) network have attracted much attention due to their high conductivity, photo- and electrocatalytic properties. However, reports about crystal structures of sulfur-coordinated MOFs are limited because of their low crystallinity. Therefore, a new approach for obtaining high quality crystals of S-MOF is required. In this study, we revealed that the use of polymer ligand resulted in sustained release of ligands, which in turn led to large size crystals.

硫黄を配位元素とする金属-有機構造体 (S-MOF)は光触媒等の応用の観点から注目を集めている。しかし、従来までの酸素系配位子を用いた場合と比較して、硫黄系配位子は金属との反応性が高いため、良質な結晶を得ることが困難である。そのため、S-MOFの結晶化や大きな結晶を作製するための新たな手法が求められている。本研究では、ジスルフィド (S-S) 結合を有するポリマー配位子を用いて、S-S 結合の開裂に伴うチオール配位子の徐放による反応性の抑制ならびにそれに基づいた結晶作製を試みた。ここでは以前当研究室が報告した $[\text{Pb}(\text{ttc})]_n$ (**KGF-1**) (ttc=trithiocyanuric acid)¹⁾に着目し、ポリマー配位子とモノマー配位子を用いた場合で結晶サイズを比較することで、チオール配位子の徐放が S-MOFの結晶化に与える影響について検討した。得られた結晶は粉末 X 線回折測定 (PXRD) を用いて、KGF-1 の形成を確認した。また、走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いて結晶サイズの比較を行ったところ、ポリマー配位子を用いた場合、結晶サイズが増大していることが明らかになった (Figure 1)。本結果は S-S 結合の開裂がチオール系配位子の徐放を促し、核形成過程が抑制されたことを示唆している。

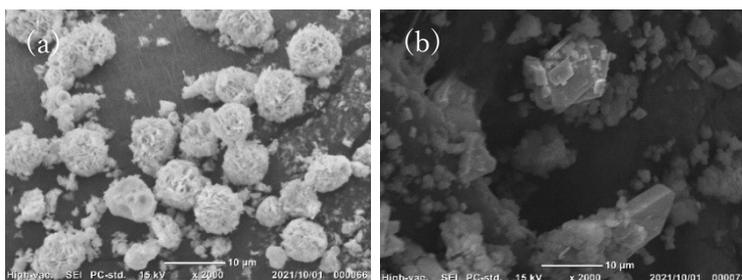


Figure 1. (a)モノマー配位子および(b)ポリマー配位子を用いて合成した KGF-1 の SEM 画像

- 1) Semiconductive Nature of Lead-Based Metal-Organic Frameworks with Three-Dimensionally Extended Sulfur Secondary Building Units. Y. Kamakura, et al. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, 142, 27–32