

配位特性が異なる三価の金属イオンを包接した配位高分子の合成とイオン伝導性

(東理大¹⁾) ○橋本 脩平¹・貞清 正彰¹

Synthesis and Ionic Conductivity of Metal–Organic Frameworks Containing Trivalent Metal Ions with Different Coordination Properties (¹*Tokyo University of Science*) ○ Shuhei Hashimoto,¹ Masaaki Sadakiyo¹

Metal–organic frameworks (MOFs) are porous solids constructed through self-assembly of metal ions and organic ligands. We previously reported that MOFs containing divalent or trivalent metal ions exhibit superionic conductivity at room temperature under guest vapors. We believe that the conductivity is enhanced by the formation of ion carriers in which guest molecules are coordinated to metal ions, however, the detailed mechanism remains unclear. To clear this point, in this study, we focused on the difference in the coordination properties of metal ions and guest molecules. We synthesized MOFs containing various trivalent metal ions with different coordination properties (e.g. Cr³⁺, Fe³⁺). The conductivity of these samples was evaluated using alternating current impedance method.

Keywords : Metal–organic framework; Ionic conduction

配位高分子(PCP または MOF)は、金属イオンと有機配位子が自己集積することにより形成される多孔性固体である。我々はこれまでに、細孔内に二価または三価の金属イオンを導入した配位高分子において、特定のゲスト分子の蒸気存在下で金属イオンにゲスト分子が配位したイオンキャリアが形成することにより、室温で高イオン伝導性を示すことを報告してきた¹⁾²⁾。しかし、形成されたイオンキャリアが細孔内を伝播する詳細な機構は未だ明らかにされていない。そこで本研究では、配位高分子の細孔内での金属イオンとゲスト分子との間の配位特性の違いに着目し、配位特性が異なる種々の三価金属イオンを導入した配位高分子を合成し、そのイオン伝導特性を評価した。金属イオンを包接する母骨格として MOF-808 を既報³⁾に従い合成し、M(OTf)₃ (M³⁺ = Cr³⁺, Fe³⁺; OTf = Trifluoromethanesulfonate) を導入した MOF-808 ⊃ {M(OTf)₃}_x を合成した。XRPD 測定の結果

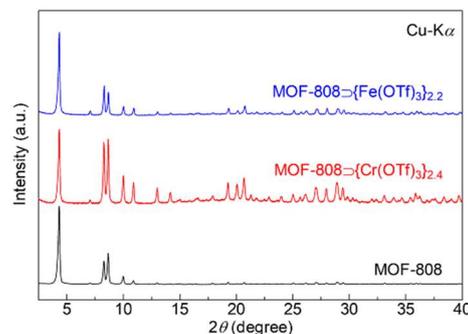


図 1. MOF-808 ⊃ {M(OTf)₃}_x の XRPD パターン

(図 1)より、各金属塩の導入後も母骨格である MOF-808 の構造を維持していることが確認された。また、雰囲気制御下における交流インピーダンス測定により、いずれの試料も特定の有機ゲスト分子の蒸気存在下で高イオン伝導性を示すことがわかった。

- 1) Y. Yoshida, M. Sadakiyo, et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144*, 8669–8675.
- 2) 中島涼, 貞清正彰. 日本化学会第 103 春季年会. 2023 年 3 月.
- 3) H. Furukawa, et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 4369–4381.