

(様式 1-1)

提出日：2024 年 5 月 8 日

2023 年度 大阪大学蛋白質研究所 拠点事業

## 研究成果報告書

(1) 事業名 (下記より該当事業名を選択し、ほかは削除して下さい。)

MicroED

(2) 研究代表者

氏名：田中大輔

所属機関名・部局名・職名：関西学院大学・理学部・教授

(3) 研究課題名 (申請時に記載したものと同一課題名を記入して下さい。)

含硫黄半導体 MOF の結晶構造解析

(4) 蛋白質研究所受入担当教員

教員名：栗栖 源嗣、中根 崇智、川本晃大 (研究室名：蛋白質結晶学研究室)

(5) 研究成果の概要 (公開)

金属-有機構造体 (MOF) は、金属イオンと架橋配位子が配位結合でフレームワークを形成する新しい物質群の総称である。近年、MOF に電気伝導特性を付与する研究が、各種電極材料や触媒への応用に対する期待から高い注目を集めている。研究代表者は機械学習とハイスループット合成を統合したマテリアルズインフォマティクス的手法を活用することで、従来合成が困難と言われてきた硫黄を配位元素として持つ MOF を複数開発し、その優れた半導体特性を報告してきた (*ACS Catal.* **2022**, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2021**, *J. Am. Chem. S.* **2020** など)。一方、含硫黄 MOF は多くの場合サブマイクロメートルオーダーの超微小結晶しか得られず、構造決定が極めて困難な物質群である。今回、既に粉末結晶として得られはしているが構造決定に至っていない含硫黄半導体 MOF の結晶構造決定を、MicroED 構造解析によって実施することで、従来構造決定が不可能と考えられてきたこれら半導体 MOF の多くの結晶構造を明らかにすることを目指した。

ハイスループット合成により得られた、未知の回折パターンを示す含硫黄 MOF の微結晶粉末を MicroED で評価した。測定前に、全ての試料で粉末 X 線回折測定を実施して、未知の物質であることを確認し、SEM-EDX 測定にて硫黄と金属イオンの両方が含まれていることを確認した。2023 年度の実験で、合計 5 種類の新規 MOF の構造決定に成功した。特に、そのうちの 2 種類では、合成直後に金属に配位したアルキルアミンを加熱により除去した後の結晶構造を決定することに成功した。これらの化合物は、合成直後は比較的大きな単結晶替ええられるため、単結晶 X 線構造解析による構造決定に成功していたが、アミン除去後は単結晶性が消失してしまい、単結晶による構造決定が不可能であった。microED を用いることで、アミン脱離に伴う構造相転移後の結晶構造を決定することが初めて可能になった。さらに、得られた結晶構造を初期構造として第一原理計算によるバンド構造の評価を合わせて行い、その半導体特性を評価することにも成功した。