

2024 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、ほかは削除してください。）

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ください。）

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

配位高分子は、金属イオンと架橋配位子が周期的に結合して形成される有機-無機ハイブリッド材料である。特に、多孔性を有するものは金属有機構造体 (MOF) として広く知られ、ガス吸着や分離など多くの分野で注目されている。しかしながら、これまで報告されている MOF をはじめとする配位高分子の多くは電氣的に絶縁性であり、電気化学触媒として優れた特性を示す例は極めて限られている。研究代表者は、これまでの研究でチオールを配位部位として持つ有機配位子を用いて多くの MOF の合成を行い、このような含硫黄 MOF が半導体特性を示すことを実証してきた。含硫黄 MOF は結晶化が難しく、これまで系統的な研究は実現されていなかったが、研究代表者は機械学習を活用したハイスループット合成評価技術により約 100 種類もの新規物質を世界に先駆けて系統的に合成し、構造決定を行った。

一方、ハイスループット合成による合成条件探索を実施しても、X 線結晶構造解析に適したサイズの結晶を合成することができないケースも多数存在していた。本研究課題では、microED 法を用いてこのような微小結晶の構造決定を試みた。2024 年度は、銀とエチレングリコールオリゴマーからなる 4 種類の配位高分子の構造決定、Cd とナフタレンチオールからなる配位高分子及び、鉛とベンゼンチオール誘導体及びヨウ素イオンからなる配位高分子、それぞれ鉛とスズからなる 2 種類の同型構造を持つ配位高分子の 8 種類の結晶構造の決定に成功した。

また、銀、カドミウム、鉛とヨウ素からなる 6 種の配位高分子については、microED で決定した結晶構造を初期構造としてバンド計算を実施してその電子構造を評価した。同形構造を持つ 2 種類の配位高分子については、アルコール蒸気の吸着実験を実施して、構造変換に伴うゲスト吸着挙動の評価を行った。現在これらの研究成果を原著論文として報告する準備をしている。