

2P079

エピタキシャル成長による多孔性金属錯体の単結晶レベルでの複合化

京大院・工¹, ERATO北川統合細孔プロジェクト², 高輝度光科学研究センター³, 京大物質 - 細胞統合システム拠点⁴

○平井 健二¹, 古川 修平^{2,4}, 高嶋 洋平¹, 中川 啓史¹, 坂田 修身³, 北川 進^{1, 2, 4}

【諸言】

金属イオンと架橋配位子が配位結合によって自己集合的に均一なナノ細孔を形成する多孔性金属錯体は、貯蔵材、分離材、触媒として高い特性を示すことが明らかとなっており、近年活発に研究がなされている。既に実用化されている多孔性物質である活性炭やゼオライトと比較すると、多孔性金属錯体は細孔サイズをナノメートルレベルで制御出来るという設計性やフレームワーク自体の構造柔軟性という点から見て、幅広い応用が期待できる。これまで、高機能化を指向した多孔性金属錯体の合成が盛んに行われ、それらの合成方法は確立されてきている。これらの多孔性金属錯体を複合化出来れば、単一の多孔性金属錯体結晶の中に共存させることが困難だった機能部位の導入が可能となり、複数の機能を同時に発現することで吸着材の分子選択性、分離能の向上など、より高度な機能性材料の開発が期待できる。そこで、本研究では、単位格子サイズが非常に近い多孔性金属錯体結晶を用い、エピタキシャル成長させることでコア/シェル型複合結晶の合成を行い、その同定と構造決定を行った。

【結果と考察】

(I)核結晶の合成

Zn(NO₃)₂・6H₂O、1,4-naphthalene dicarboxylic acid (= ndc)、triethylenediamine (= ted)をDMF中で水熱合成することで核結晶となる [Zn₂(ndc)₂(ted)]_n (1)の単結晶を合成した。同様にして、Zn(NO₃)₂・6H₂O、benzene dicarboxylic acid (= bdc)、triethylenediamineを用いて、[Zn₂(bdc)₂(ted)]_n (2)の単結晶を合成した。(図1)

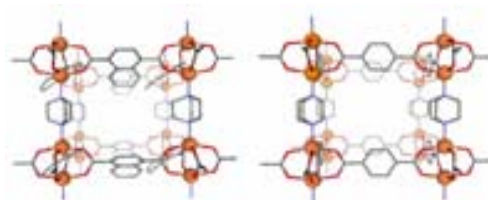


図1. 亜鉛錯体(1)と亜鉛錯体(2)の結晶構造

(II)コアシェル型複合結晶の合成

(i)異なる金属をもつ多孔性金属錯体の複合結晶

核結晶となる亜鉛錯体(1)をCuSO₄・5H₂O、ndc、tedをmethanol/tolueneに溶かした溶液に入れ再び水熱合成を行い、亜鉛/銅複合結晶[Zn₂(ndc)₂(ted)]_n[Cu₂(ndc)₂(ted)]_n(3)が得られた。

光学顕微鏡で観察したところ(図2)、無色の亜鉛単結晶を核結晶としてその周りに、緑色の銅錯体の膜結晶が成長しているのが確認できた。赤外顕微 ATR 測定(図3)により、核結晶は亜鉛錯体(1)、膜結晶は銅錯体と同じ構造の錯体を形成していることが分かった。

さらに表面X線回折測定により、亜鉛結晶(1)の周りに同型の単位格子を有する[Cu₂(ndc)₂(ted)]_nの単結晶がエピタキシャル成長していることが確認された。

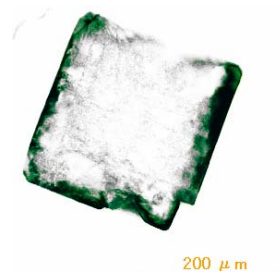


図2. 複合結晶(3)の光学顕微鏡像

また膜結晶である銅錯体は成長方向の軸は一致しているが、面内の配向がずれたドメインを形成しながら成長していることが確認された。このドメイン構造は単位格子サイズのずれによって生じる歪みを解消するために生成したと考えられ、核結晶の影響を受けて成長するエピタキシャル成長特有の現象である。

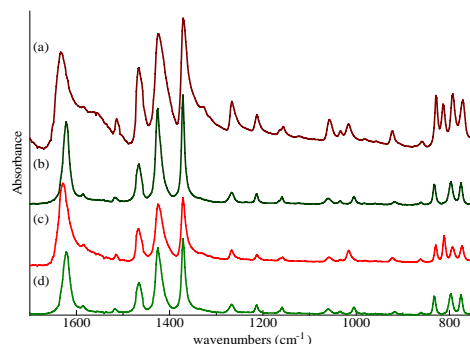


図3.赤外反射顕微鏡によるIRスペクトル
(a)核結晶 (b)膜結晶 (c)亜鉛錯体(1) (d)銅錯体

(ii)異なる配位子をもつ多孔性金属錯体の複合結晶

核結晶となる亜鉛錯体(2)を $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, ndc, tedをDMFに溶かした溶液に入れ再び水熱合成を行い、亜鉛複合結晶 $[Zn_2(ndc)_2(ted)]_n/[Zn_2(bdc)_2(ted)]_n$ (4)が得られた。また同様に亜鉛錯体(1)を核結晶として、亜鉛複合結晶 $[Zn_2(bdc)_2(ted)]_n/[Zn_2(ndc)_2(ted)]_n$ (5)が得られた。

共焦点レーザー顕微鏡で複合結晶(4)、(5)を観察したところ、(4)では膜結晶のみが蛍光を発生し、(5)では核結晶のみが蛍光を発生した(図3)。蛍光を発生するのはナフタレン環を含む(1)の構造を有する部分である。またレーザーラマン顕微鏡によりマッピングを行い、複合結晶のそれぞれの部分が亜鉛錯体(1)、亜鉛錯体(2)であることを確認した。

核となる錯体の単結晶は直方体であり、四面にジカルボン酸、二面にtriethylenediamineが露出している。X線回折測定によりカルボキシル基の露出している四面のみに異方的な成長をしている複合結晶が存在することが確認された。反応溶液をジカルボン酸過剰にすると、ジカルボン酸が露出している四面方向の成長が促進され、四面のみに異方的な成長をする複合結晶が生成しやすいことが確認できた。

【参考文献】

S. Furukawa, K. Hirai, Y. Takashima, K. Nakagawa, R. Matsuda, R. Haruki, D. Tanaka, H. Sakamoto, S. Shimomura, O. Sakata and S. Kitagawa, "Hybridization of Heterometal Porous Coordination Polymer Crystals for Fabrication of Core/Shell Type Single Crystals by Near-Matched Epitaxial Crystal Growth", submitted.

平井 健二、古川 修平、北川 進 日本化学会第88回春季年会 5E6-47

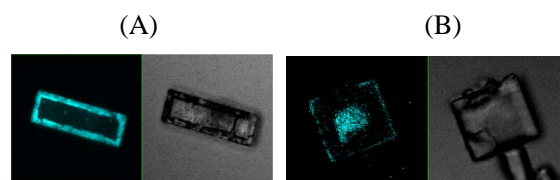


図4.共焦点レーザー顕微鏡画像
A: 複合結晶(4) B: 複合結晶(5)
左: 蛍光画像 右: 透過光画像

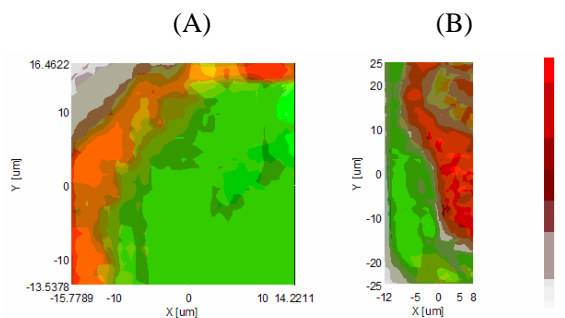


図5.ラマンスペクトルによるマッピング
A: 複合結晶(4) B: 複合結晶(5)
赤: 亜鉛錯体(1) 緑: 亜鉛錯体(2)