

多孔性錯体結晶のエピタキシャル成長による複合化

(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)

○平井 健二¹, 古川 修平², 坂田 修身³, 北川 進^{1, 2}

【緒言】

活性炭やゼオライトに代表される多孔性材料は石油化学工業の分離剤や環境浄化の材料として広く用いられており、現代の我々の生活に必要な不可欠な存在である。そのような流れの中で、近年「多孔性金属錯体」という新たな多孔性材料が開発され高い注目を集めている。金属イオンと有機配位子が配位結合によって自己集合的に組みあがることで形成される多孔性金属錯体は、吸着、分離、触媒材料として高い特性を示すことが明らかになってきており、近年活発に研究がおこなわれている。この多孔性金属錯体は、金属イオンと様々な置換基を有する有機配位子を適切に選択することで、吸着、分離、触媒活性などの機能を合理的に設計することが可能であり、従来の多孔性材料とは一線を画する物質群である (図1)。

これまでに数多くの多孔性金属錯体が合成され、様々な機能が報告されてきた。それらの異なる機能を持つ複数の多孔性金属錯体を組み合わせることで、多重機能化を行い、高度な機能・物性を獲得することが出来れば、多孔性金属錯体の応用範囲は大きく広がることが予想される。そこで本研究では異なる多孔性金属錯体の結晶複合化を行った。結晶の複合化の方法としてエピタキシャル成長を用いたため、個々のフレームワークの細孔が接続されることが期待出来る。本研究で用いた多孔性金属錯体、 $[(\text{Metal})_2(\text{dicarboxylate})_2(\text{N-ligand})]_n$

(図2)においては、(A) 金属イオン、(B) 窒素系配位子、(C) ジカルボン酸配位子、の3つの構成要素を自由に選択することが可能である。このフレームワークを用いて、それぞれの構成要素が異なる複合型多孔性金属錯体結晶の合成を行った。

【結果と考察】

コア結晶となる単結晶を水熱合成法によって合成し、得られたコア結晶をシェル結晶の構成要素の入った溶液の中に浸漬し、再び加熱することで複合結晶の合成を行った。

(A) 異種金属コア/シェル型複合結晶[1]

図2の骨格構造を用い、亜鉛錯体 $[\text{Zn}_2(\text{ndc})_2(\text{dabco})]_n$ (ndc = 1,4-naphthalene dicarboxylate, dabco = 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane) の単結晶表面に銅錯体 $[\text{Cu}_2(\text{ndc})_2(\text{dabco})]_n$ が成長したコア/シェル型複合結晶の合成を行い、亜鉛錯体を構造テンプレートとすることで、 μm オーダー

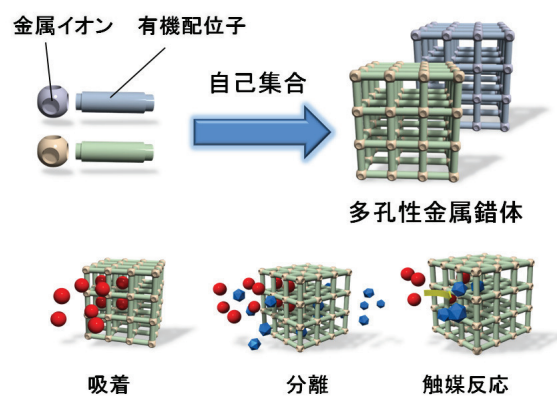


図1. 多孔性金属錯体

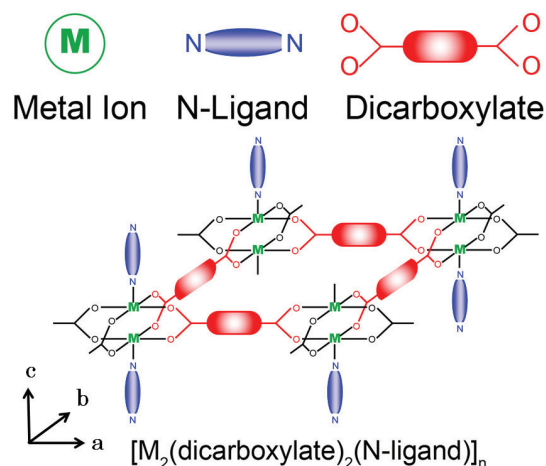


図2. 骨格構造

の単結晶としては決して得ることが出来なかった銅錯体を数十 μm の厚さまで単結晶として成長させることに成功した(図3)。骨格構造の空間群は正方晶であり、亜鉛錯体と銅錯体では c 軸方向の格子定数はほぼ等しいが、 a, b 軸方向では約 0.1 \AA 異なる。大型放射光施設を用いた表面X線構造解析により、(001)面には面内で約12度回転して成長しており、(100)面には回転せずに成長していることが明らかになった。このような回転エピタキシャル成長をする原因は、格子定数の差によって生じた歪みを緩和するためだと考えられる。

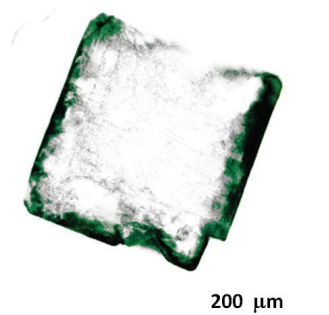


図3. 複合結晶断面

(B) 異種配位子サンドイッチ型複合結晶[2]

図2の構造を用いて $[\text{Zn}_2(\text{ndc})_2(\text{dabco})]_n$ の単結晶表面に $[\text{Zn}_2(\text{ndc})_2(\text{dpndi})]_n$ (dpndi = N,N'-di(4-pyridyl)-1,4,5,8-naphthalenetetracarboxydiimide) を成長させ、窒素系配位子の長さが異なることを利用して、(001)面のみを選択的にエピタキシャル成長させることで、サンドイッチ型複合結晶の合成を行った(図4)。構成要素を適切に選択することで、結晶の成長方向を制御することが可能であり、結晶の配列を3次元で設計できることが明らかになった。また、表面X線構造解析により、 a, b 軸方向の格子定数がほぼ等しいため、(A)の時のような面内で回転したドメインは形成しておらず、細孔の配向が一致していることを明らかになった。

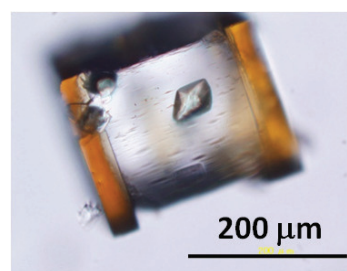


図4. サンドイッチ型複合結晶

(C) 異種配位子コア/シェル型複合結晶

図2の構造を用いて $[\text{Zn}_2(\text{bdc})_2(\text{dabco})]_n$ (bdc = 1,4-benzene dicarboxylate) の単結晶表面に $[\text{Zn}_2(\text{adc})_2(\text{dabco})]_n$ (adc = 9,10-antracene dicarboxylate) を成長させ、コア/シェル型結晶の合成を行った。 $[\text{Zn}_2(\text{adc})_2(\text{dabco})]_n$ のadcが蛍光を示すことを利用して共焦点レーザー顕微鏡 (CLSM) によって3次元のイメージングを行った(図5)。bdcとadcでは配位子のかさ高さが異なるため細孔サイズが大きく異なり、複合化後の分子選択性が異なることが予想される。現在、シェル結晶がフィルターとして有効に機能しうるかどうか、分子選択性の変化について検討中である。

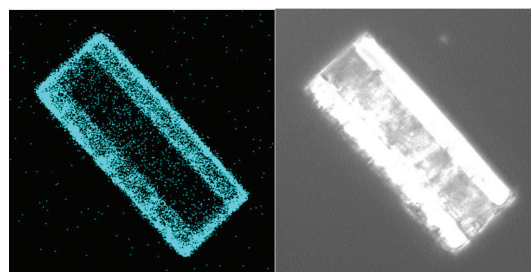


図5. CLSM 画像

【参考文献】

- [1] S. Furukawa, K. Hirai, O. Sakata, S. Kitagawa *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2009**, 48, 1766-1770
 [2] S. Furukawa, K. Hirai, O. Sakata, S. Kitagawa *et al.*, *Chem. Commun.*, in press