

2B15

2次元層状 Hofmann 型多孔性配位高分子を用いた結晶性ナノ薄膜の作製と構造評価

(京大院理¹, NIMS/SPring-8², JASRI/SPring-8³, JST-CREST⁴)

坂井田 俊¹, 大坪 主弥^{1,4}, 坂田 修身², 藤原 明比古³, 北川 宏^{1,4}

Fabrication and structural characterization of crystalline nanofilm of 2D Hofmann-type porous coordination polymer

(Kyoto Univ.¹, NIMS/SPring-8², JASRI/SPring-8³, JST-CREST⁴)

Shun Sakaida¹, Kazuya Otsubo^{1,4}, Osami Sakata², Akihiko Fujiwara³, Hiroshi Kitagawa^{1,4}

【序論】 Hofmann 型多孔性配位高分子は結晶内部のナノ細孔におけるゲスト分子の吸着・脱離や温度変化によるスピン転移など様々な物性を示すことが知られている。近年このような多孔性配位高分子をナノ薄膜化することで、吸蔵や触媒といった複数の機能を集積させた新規材料の開発が期待されている。特にガス分子導入や光などの外部摂動によって薄膜が示す物性変化の知見を得ることは、ガスセンサーや光スイッチといったデバイスへの応用に際して重要であると考えられる。しかし、ナノ薄膜化された配位高分子が水蒸気や有機分子などのゲスト導入に伴って示す構造変化についてはほとんど報告されていない。そこで本研究では layer-by-layer 法を用いて、新規 Hofmann 型多孔性配位高分子 $\text{Fe}(\text{py})_2[\text{Pt}(\text{CN})_4]$ (1, py: pyridine) を金属基板上に結晶性ナノ薄膜として構築し、ガス分子の導入に伴って薄膜が示す構造変化を観測することを目的とした。

【実験】 蒸気拡散法により得られた単結晶について単結晶 X 線回折測定を用いて構造解析を行った。また、自己組織化単分子膜 (SAM) で被覆された Au(111) 基板を使用し、layer-by-layer 法により薄膜を構築した。ピリジンの存在下で、面内ユニットである Fe^{2+} と $[\text{Pt}(\text{CN})_4]^{2-}$ の各

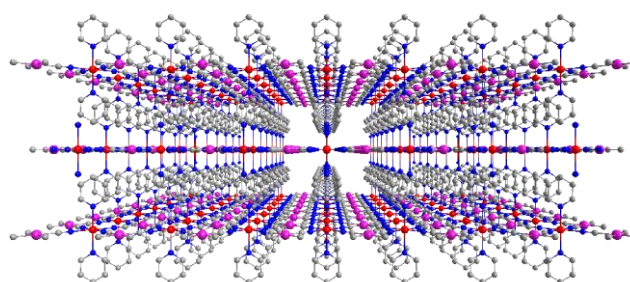


図 1 錯体 1 の結晶構造

エタノール溶液に室温下で浸漬する操作を 1 サイクルとし、30 サイクル繰り返して積層することでナノ薄膜を構築した。薄膜の構造評価には SPring-8 (BL13XU, $\lambda = 1.550 \text{ \AA}$) で X 線回折 (XRD) 測定および微小角 X 線回折 (GIXRD) 測定を行った。ゲスト分子導入時はカプトドーム中の試料にヘリウムと飽和蒸気圧のゲスト分子を混合したフローガスを流し、その割合を変化させることで蒸気圧の制御を行った。IRRAS スペクトル測定には高感度反射法を用いた。

【結果と考察】室温における $\text{Fe}(\text{py})_2[\text{Pt}(\text{CN})_4]$ の結晶構造 (orthorhombic, Cmmm, $a = 7.5075(8)$, $b = 15.2605(15)$, $c = 7.4436(8)$ Å) を図 1 に示す。 Fe^{2+} と $[\text{Pt}(\text{CN})_4]^{2-}$ が 2 次元レイヤーを形成し、 Fe^{2+} の軸位に配位したピリジン環同士の π - π 相互作用によって積層した二次元層状構造を有することが明らかとなった。図 2 にはバルクと薄膜試料のそれぞれについて IRRAS スペクトルを測定した結果を示す。2200 cm^{-1} 付近にニトリル基の伸縮振動モードが、1000-1600 cm^{-1} 付近にピリジン環由来の振動モードが観測されており、この薄膜の構造がバルクと同様であることが示唆される。これは図 3 に示すラマンスペクトル測定結果からも支持される。また、構築した薄膜について X 線回折測定および微小角 X 線回折測定を行った (図 4)。面内方向 (in-plane) と面外方向 (out-of-plane) でそれぞれ独立した回折パターンが観測されていることから、基板上に構築された薄膜は多結晶状態ではなく面内・面外方向に配向性を有する構造であることが分かる。また観測された回折線は単結晶構造解析によって得られたシミュレーションパターンと良い一致を示すことから、バルクと同様の構造を持つ結晶性ナノ薄膜の構築に成功していることが明らかとなった。以上の実験事実からこの薄膜の構造はピリジン間の弱い π - π 相互作用がレイヤー間に介在している Interdigitate 型であると考えられ、既に報告されている 3 次元骨格の結晶性ナノ薄膜に比べてゲスト分子の導入に伴い面間の構造が大きく変化すると期待される。詳細は当日議論する。

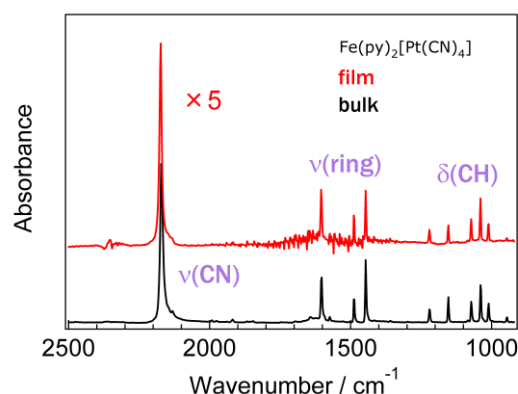


図 2 IR スペクトル測定結果

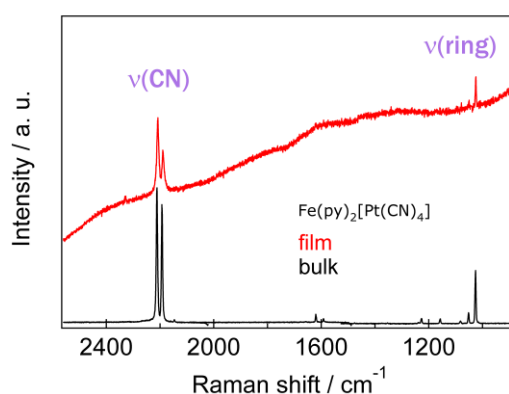


図 3 ラマンスペクトル測定結果

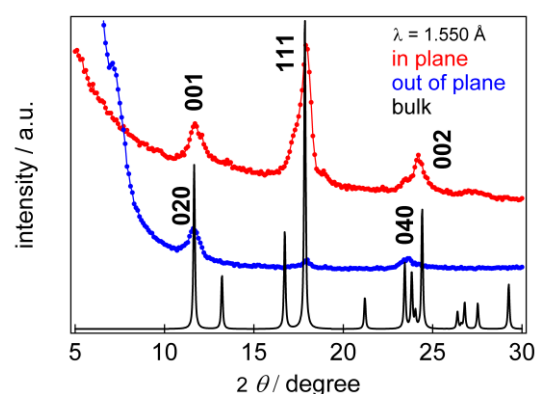


図 4 薄膜の X 線回折測定結果