

## 三次元骨格を有する Hofmann 型多孔性配位高分子 ナノ薄膜が示すガス吸着挙動と構造変化

(京大院理<sup>1</sup>・JST-CREST<sup>2</sup>・NIMS/SPring-8<sup>3</sup>・JASRI /SPring-8<sup>4</sup>)

○原口 知之<sup>1</sup>, 大坪 主弥<sup>1,2</sup>, 坂田 修身<sup>3</sup>, 藤原 明比古<sup>3,4</sup>, 北川 宏<sup>1,2</sup>

Gas adsorption behavior and structure change of three dimensional Hofmann type porous coordination polymer nanofilm

(Kyoto Univ.<sup>1</sup>・JST-CREST<sup>2</sup>・NIMS/SPring-8<sup>3</sup>・JASRI /SPring-8<sup>3</sup>)

OTomoyuki Haraguchi<sup>1</sup>, Kazuya Otsubo<sup>1,2</sup>, Osami Sakata<sup>3</sup>, Akihiko Fujiwara<sup>3</sup>, Hiroshi Kitagawa<sup>1,2</sup>

### 【序論】

近年、金属イオンと配位子が集積することによって形成される無限構造とナノ細孔を有する物質群「多孔性配位高分子」が格子と空間の自由度を持ち合わせることから注目を集めている。多孔性配位高分子(PCP: Porous Coordination Polymer)は細孔の大きさに応じた分子ふるい効果や分子吸蔵特性などを示し、さらに一部のPCPはガス分子の導入や温度変化などの外部摂動に対して構造相転移やスピン転移を示す。こうした特性はメモリー材料やセンサーとしての応用が期待されており、この観点でPCPのナノ薄膜化が重要になっている。これまでに我々は、三次元骨格を有し外部摂動に対してスピン転移を示す Hofmann 型 PCP、Fe(pz)Pt(CN)<sub>4</sub> (pz = pyrazine; M = Ni, Pd, Pt) について、配向性を制御した上で結晶性のナノ薄膜を金基板上に構築することに成功し、その構造を X 線回折により確認している[1]。今回我々は、種々のゲスト分子を対象に吸着挙動と構造変化について検討した。

### 【実験】

4-mercaptopyridine による自己組織化単分子膜で被覆された Au(111)基板を使用し、layer-by-layer 法により試料膜を作製した；面内ユニットである Fe<sup>2+</sup> と [M(CN)<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> および面内ユニットをつなぐピラジンの各エタノール溶液に -60℃ 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試料膜を作製した (図 2)。試料膜の生成は赤外反射吸収スペクトル (IRRAS)、ラマン分光法を用いて確認した。また、試料膜の結晶配向

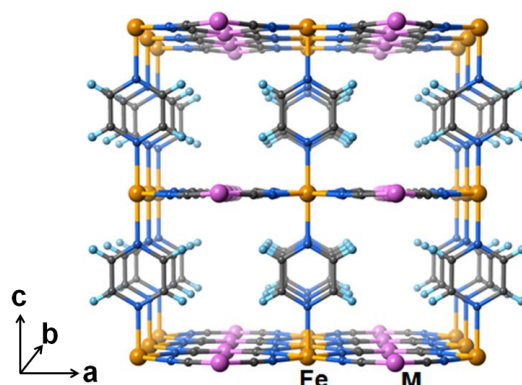


図 1 Hofmann 型 PCP: Fe(pz)M(CN)<sub>4</sub> (pz = pyrazine; M = Ni, Pd, Pt) の結晶構造

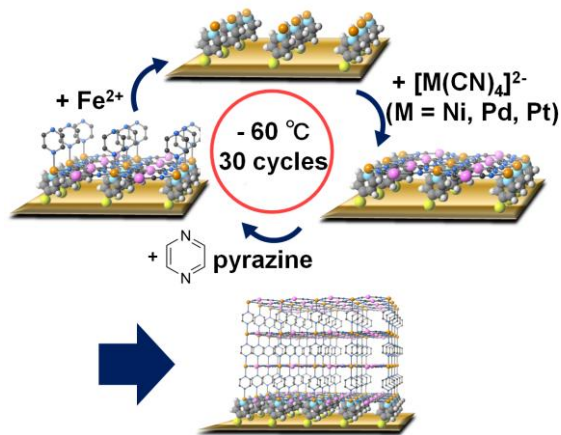


図 2 ナノ薄膜 Fe(pz)M(CN)<sub>4</sub> の作製過程

性の評価は放射光 (SPring-8, BL13XU) を用いた X 線回折法により行った。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通し、その割合を変化させることで蒸気圧の制御を行った。また、ゲスト分子雰囲気下で水晶発振マイクロバランス(QCM)測定を行うことで吸着等温曲線を得た。

【結果と考察】

得られた薄膜  $\text{Fe}(\text{pz})\text{M}(\text{CN})_4$  ( $\text{M} = \text{Ni}, \text{Pd}, \text{Pt}$ ) は X 線回折から基板に垂直方向・平行方向のそれぞれで独立な回折パターンが得られ、結晶配向性ナノ薄膜であることが明らかとなった。また、薄膜  $\text{Fe}(\text{pz})\text{Ni}(\text{CN})_4$  について、QCM 測定から得られた重量変化を各ゲスト分子の相対圧に対してプロットすることで図 3 に示す吸着等温曲線を得た。比較的分子サイズが小さい EtOH、MeCN、 $\text{H}_2\text{O}$  では可逆的な分子の吸脱着が観測され、さらに最も大きな重量変化( $g/g_0 = 0.5$ )を示した EtOH については幅広いヒステリシスが観測された。一方で、これら 3 種のゲスト分子よりも分子サイズの大きなベンゼンでは吸着がほとんど観測されず、分子サイズに応じた吸着の選択性が発現していることが示唆された。

薄膜  $\text{Fe}(\text{pz})\text{Ni}(\text{CN})_4$  について、ゲスト分子の吸脱着にともなう構造変化に関する知見を得るためにエタノール雰囲気下で XRD 測定を行った。XRD パターンのピーク位置から Bragg の法則を用いて計算し、面間距離に対応する格子定数  $c$  の変化を図 4 に示す。相対圧の増大とともに面間の拡張が観測され、格子定数  $c$  の変化は  $P/P_0 = 0.95$  で最大となり約  $0.05 \text{ \AA}$  となった。また、ヒステリシスは観測されず、QCM 測定において観測されたヒステリシスは構造転移によるものではないことが示唆された。

他の金属種 ( $\text{M} = \text{Pd}, \text{Pt}$ ) および他のゲスト分子を含めた詳細は当日報告する予定である。

【参考文献】 [1] K. Otsubo *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **134** (2012) 9605.

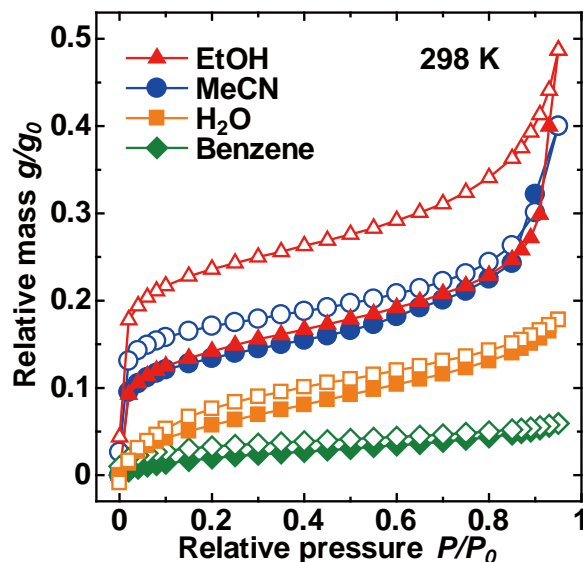


図 3  $\text{Fe}(\text{pz})\text{Ni}(\text{CN})_4$  膜の吸着等温曲線  
中塗りは吸着過程、白抜きは脱離過程

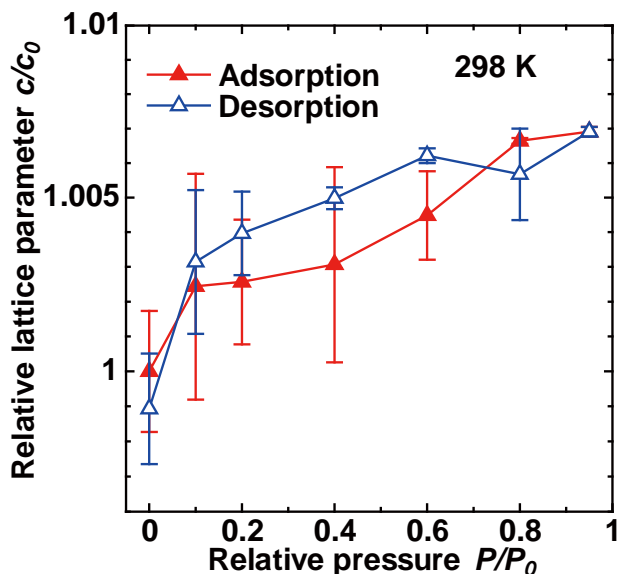


図 4  $\text{Fe}(\text{pz})\text{Ni}(\text{CN})_4$  膜がエタノール雰囲気下において示す格子定数  $c$  の変化