

課題番号 2007A1825 (BL13XU)

多孔性錯体結晶の表面修飾による新機能設計

田中大輔

(京都大学大学院 工学研究科 D3)

【目的及び背景】

多孔性金属錯体は、骨格を形成する金属や配位子を変える事で、細孔サイズや細孔内の性質を自在に制御できる新しいマイクロ孔物質として注目されている。この多孔性金属錯体の優れた点に加えて、多孔性骨格を自在に組み合わせる複合化や多層化が実現できれば、従来にない斬新な多孔性材料の創成が期待できる。本研究では、複合化の一手法として多孔性物質の単結晶表面の選択的機能修飾の手法の開発に挑戦した。多孔性骨格物質を共通にしながら簡便に細孔の性質を変化させることができれば、極めて多様な機能性物質の創製が実現でき、複合物質ならではの新しい吸着現象を見出すことも期待する。例えば、表面修飾を用いて、細孔径の大きさを変えることでサイズ選択性を、細孔表面の極性を変えることで極性選択性をその母体に付与することができると考えられる。表面修飾には、内表面と外表面の修飾が考えられるが、骨格内の架橋配位子そのものを変えるといった内表面修飾は、細孔内全体の性質を容易に変化させることができる一方で、空隙率の低下を招く欠点がある。多孔性金属錯体の外表面のみを化学修飾する事が可能であれば、空隙率を低下させる事なく、細孔全体の性質をより簡便で合理的に制御できると考えた

我々のグループは多孔性金属錯体の単結晶表面を「新しい単結晶基板」と考え、そこに単層で均一に分子を配列することを目指している。本測定ではこの予備実験として、多孔性金属錯体表面の状態を評価することを目的とした。

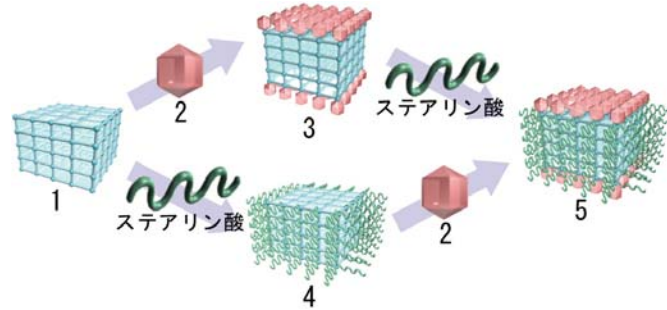


図 1. 表面修飾概略図

【実験参加メンバー】

田中大輔(京大北川研 D3) 坂本裕俊(京大北川研 D2)
 下村 悟(京大北川研 M2) 中川啓史(京大北川研 M1)
 坂田修身(高輝度光科学研究センター) 春木理恵(高輝度光科学研究センター)

【実験・解析方法】

多孔性錯体 $C_{11}H_{10}NO_4Zn$ の結晶が本当に単結晶かどうか、それとも c 軸配向なのか、それとも。かなり多結晶ライクなのかを調べた。

そのために、以下の 2 種類の測定方法で、錯体結晶表面の状態を評価した。

1. 表面が単結晶かどうかを確認するため、2 つの面を選択し、その反射率を測定し Simulation と一致するかを見た。

2. 表面の回折のスポットを見てその形からドメインのサイズなどを見積もる
 結晶を固定する基板はスライドガラスをきったもの (1 辺約 1.5cm) を使い、固定は両面テープで行った。あおりの補正 (samrx と samry) はガラス基板を基準に行った。また極微細な結晶 (0.1mm1 四方) のセンタリングを行うため、亜鉛の蛍光 X 線を利用した。

【結果と考察】

本実験でもっとも大きな課題となったのが、極微小結晶である亜鉛錯体の正確なマウントであった。これを克服するために、われわれは、亜鉛の蛍光 X 線を用いた方法と、結晶の遮蔽に由来する強度の変化を相補的に用いた。これにより、非常に困難であった極微小結晶を単結晶基板として評価する方法が確立できたものと考えられる。

次に表面が単結晶かどうかを確認するため、その反射率を測定し Simulation と一致するかを見た。図 2 に実験結果を、図 3 に計算結果を示す。

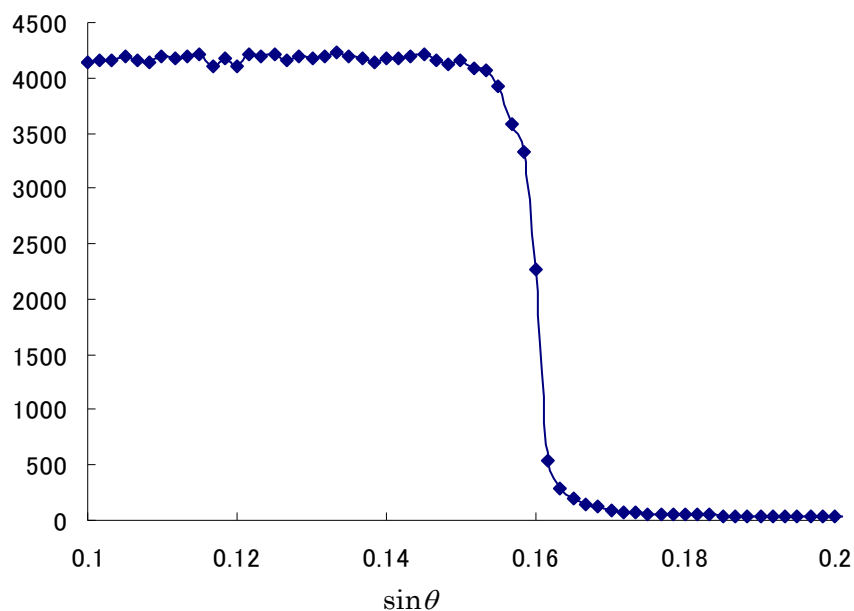


図 2. 反射率の測定結果

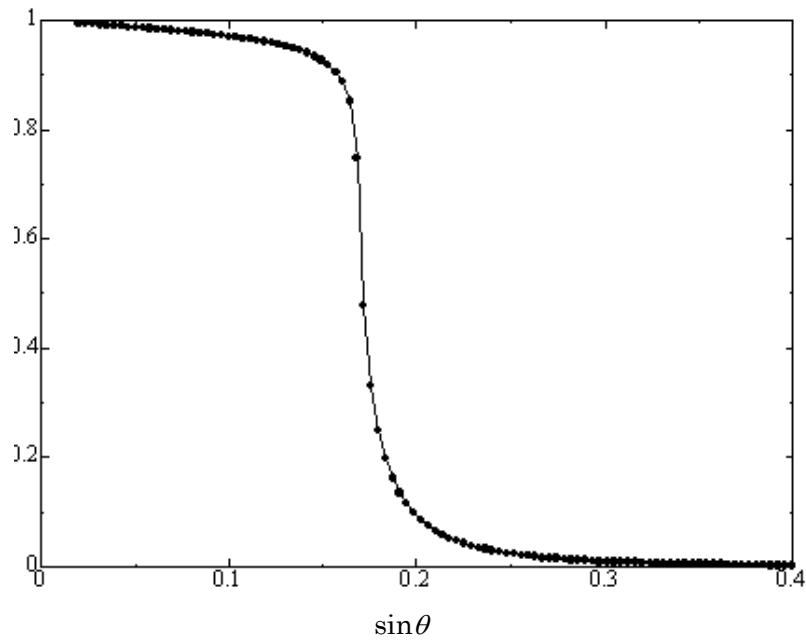


図3. 反射率の計算結果

ここに示されたとおり、錯体の単結晶表面の反射率は、比較的計算結果と良い一致を示し、平滑度の高い表面であることが示唆された。

次に、反射率を測定した表面の回折のスポットを測定し、そのピークの位置から測定した面の同定を、形からドメインのサイズなどを見積もることを試みた。

図4にその回折ピークを示す。

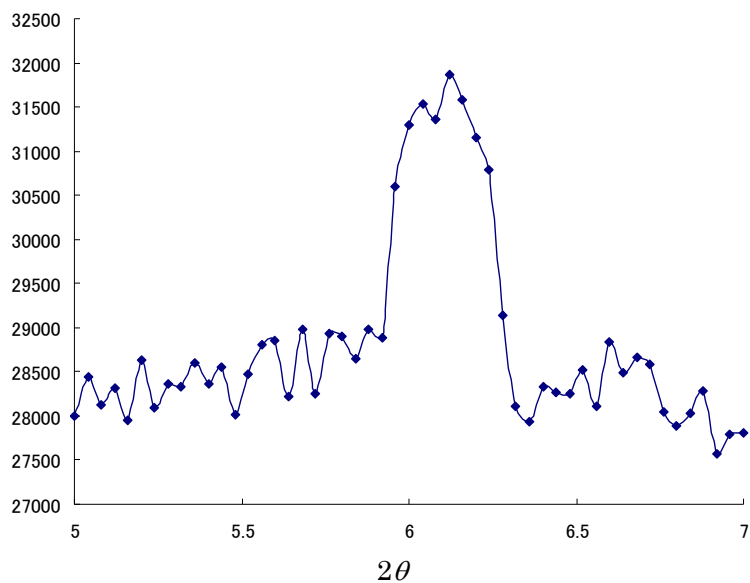


図4. (001)面の回折ピーク

ピーク位置は単結晶の構造から予想される亜鉛錯体の(001)ピークの位置と良い一致を示し、反射測定を行った面が結晶性を有することが明らかとなった。

【まとめと展望】

本申請課題では蛍光 X 線を用いた結晶表面のセンタリング方法確立した。また、きれいな反射率の測定ができる結晶表面を観測し、その表面が 001 面の回折を示すことを明らかにした。今回の実験により、表面修飾前の多孔性錯体結晶の情報が得られた。次回測定で表面修飾した錯体の構造を評価し、あわせて発表する予定である。多孔性金属錯体の結晶表面修飾とその評価は、世界的にもまったく未踏の分野であり、Spring-8 の高輝度放射光をもってはじめて実現しうる、非常に挑戦的な課題である。今後の実験により、この挑戦的研究課題が革新的な機能性材料の開発につながるものと考えている。