

萌芽的研究支援課題 報告書

課題番号：2010A1597

高い吸蔵能とサイズ選択性を兼備した多孔性錯体コア・シェル  
結晶における複合機能と結晶構造の相関解明

ユーザー番号：0022188

京都大学工学研究科 合成・生物化学専攻 北川進 研究室

博士後期課程 1年

平井健二

## はじめに

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、近年活発に研究が行われている<sup>1)</sup>。従来の多孔性金属錯体の研究においては、配位子と金属イオンを適切に設計することでフレームワークを機能化するという戦略の基に目覚ましい発展を遂げてきた。本研究では異なる機能を有する多孔性金属錯体を複合化し、原理的に相反する機能を集積することによって、単一のフレームワークでは実現が困難な機能性材料の開発を行った。

多孔性材料の応用例の一つとして吸蔵剤が挙げられる。吸蔵剤の機能評価は一般的に貯蔵量と標的分子に対する選択性で評価されることが多い。高い貯蔵量を得るためには大きな表面積が必要であり、細孔径の大きな材料に多い。一方で吸着質の選択性を発現するためには細孔径が小さい必要がある。そのため貯蔵量と吸着質の選択性は原理的に相反する機能である。そこで本研究では高い貯蔵量と分子選択性を有する二つの多孔性金属錯体を複合化することにより、分離能を有する貯蔵材料の開発を行った（図1）。

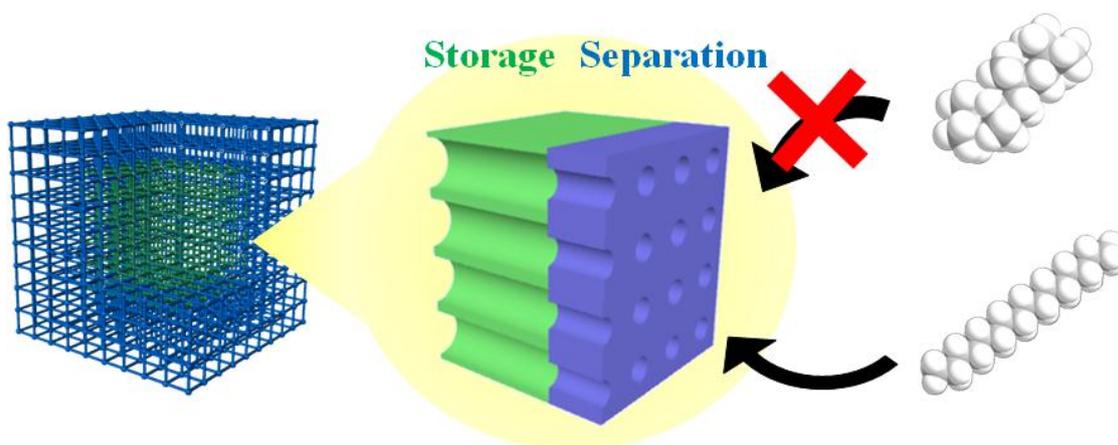


図1 分離能を有する貯蔵型フレームワーク

## サンプル

本研究では金属イオンと二種類の配位子から構成される  $[M_2(\text{Dicarboxylate})_2(\text{N-ligand})]_n$ <sup>2)</sup> を基本骨格として用い（図2）、同形の構造を有する結晶をエピタキシャル成長させる方法で複合化を行った。まずコア結晶となる  $[\text{Zn}_2(\text{bdc})_2(\text{dabco})]_n$  (**1**) (bdc = 1,4-benzenedicarboxylate, dabco = 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane) の単結晶を水熱合成法によって合成し、得られた単結晶を  $[\text{Zn}_2(\text{adc})_2(\text{dabco})]_n$  (**2**) (adc = 9,10-anthracenedicarboxylate) の構成要素の入った反応溶液の中に浸漬し再び水熱合成を行った。二度の水熱合成によって得られた結晶を共焦点レーザー顕微鏡で観察したところ、直方体の形状をしている **1** の全面を **2** が覆ったコア/シェル型結晶 (**1/2**) を形成していることが確認された（図3）。赤外顕微 ATR 法による測定を行い、複合結晶 **1/2** におけるコア結晶は **1**、シェル結晶は **2** であることが明らかになった。

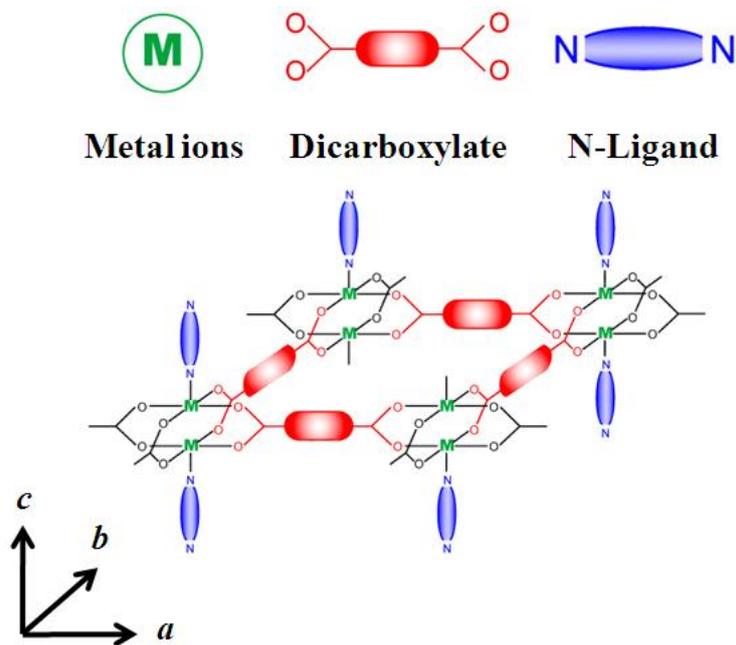


図2 骨格構造

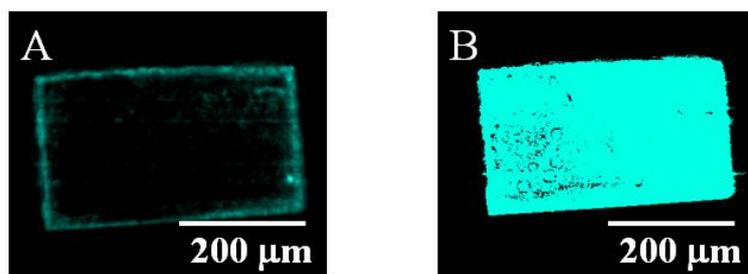


図3 共焦点レーザー顕微鏡像 A. 断層像 B. 底面像

### SPring8 における測定結果

萌芽的研究課題によっていただいた今回のビームタイムを利用し、BL13XU において X 線構造解析を行った。予め作製したコア/シェル型結晶(1/2) (約  $0.3 \times 0.3 \text{ mm}^2$ ) を両面テープを用いてガラス基盤の上に固定し、カプトンフィルムによって全体を覆うことで、He ガスフロー下での実験を行った。入射 X 線波長は  $1.554 \text{ \AA}$  を選択し ( $8.0 \text{ keV}$ )、入射光は結晶の一部のみにあたるよう調整した。用いた多孔性金属錯体の結晶構造は正方晶であるため、結晶表面の法線方向が  $a$  ( $b$ ) 軸である場合と、 $c$  軸である場合の二通りの条件で測定を行った。

まずは、表面法線方向が  $a$  ( $b$ ) 軸である結晶で測定を行った。結晶が基板に対してどのように配向しているのか決定するために、 $\theta$ - $2\theta$  scan を行った。(100)からの反射が  $2\theta = 8.35$ 、 $\chi = 90.0$  に観測された。このことから、複合結晶は基板に対して、 $a$  ( $b$ ) 軸を上に向けて固定されていたことが確認された。続いて、 $2\theta = 11.8$ 、 $\chi = 45.0$  の位置に (110) の反射が観測された。 $a$  軸を中心とした(110)のまわりの  $\phi$  scan を行うと(110)と(1-10)の回折ピークが  $90$  度周期で観測され、それ以外のピークは観測されなかった。これらの結果からコア結晶の  $a$  ( $b$ ) 軸方向にはシェル結晶が単結晶として成長していることが明らかとなった (図 4 a-c)。

次に、結晶を取り換え、同様の測定を行った。 $\theta$ - $2\theta$  scan では(001)からの反射が  $2\theta = 9.25$ 、 $\chi = 90.00$  に観測された。このことから、複合結晶は基板に対して、 $c$  軸を上に向けて固定されていることが分かった。続いて、 $2\theta = 12.5$ 、 $\chi = 45.0$  の位置に (110) の反射が観測

された。 $c$  軸を中心とした(110)のまわりの $\phi scan$ を行ったところ、(101)、(-101)、(011)、(0-11)と思われる回折ピークが90度周期で観測され、それ以外のピークは観測されなかった。これらの結果からコア結晶の $a$  ( $b$ )軸方向にはシェル結晶が単結晶として成長していることが明らかとなった (図4 d-f)。

以上の結果よりシェル結晶はコア結晶の全ての表面にエピタキシャル成長をしていることが明らかになった。

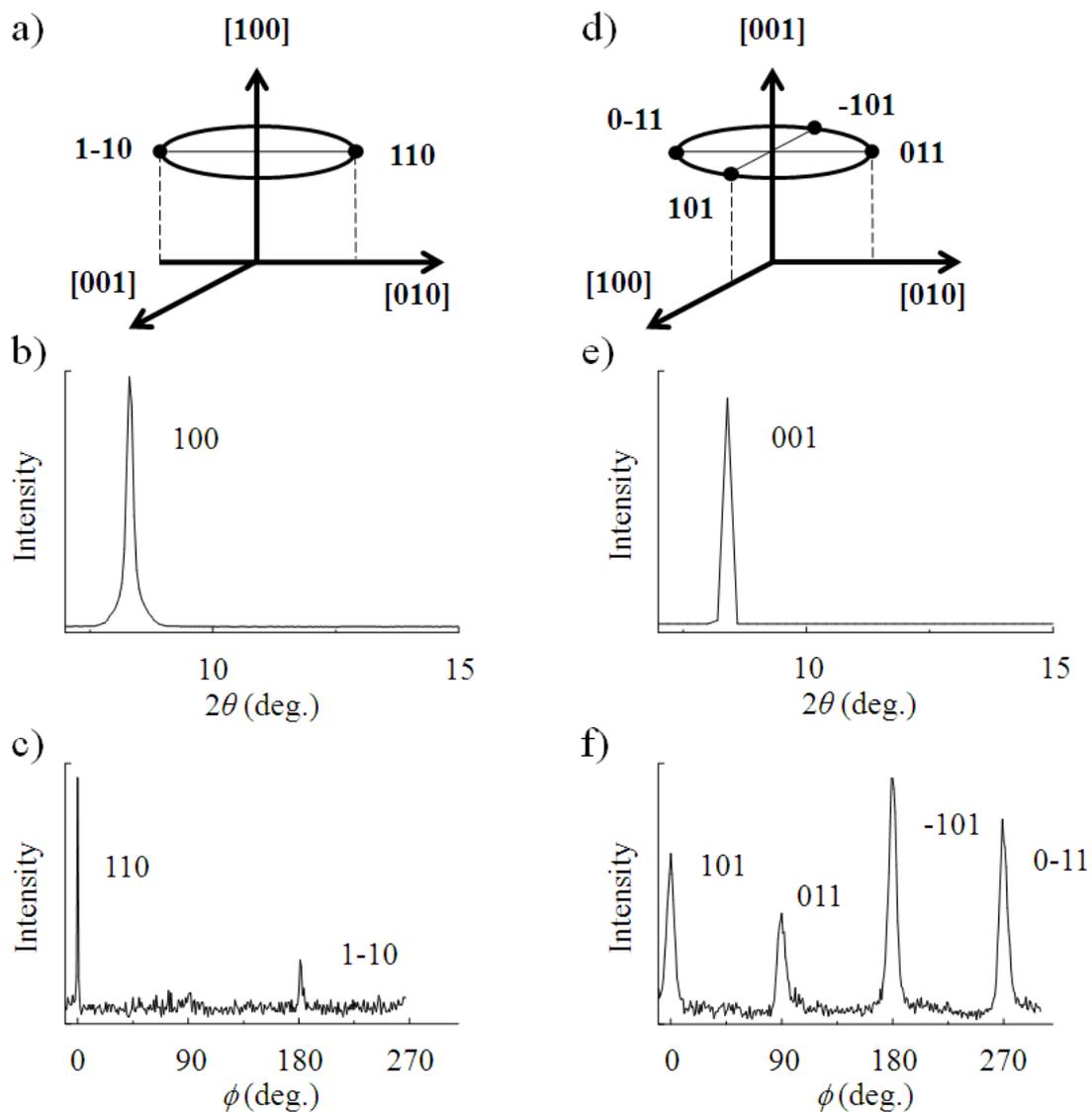


図4 結晶表面法線方向が $a$ 軸の時の a) 逆格子空間の模式図 b)  $\theta$ - $2\theta scan$  c)  $\phi scan$ , 結晶表面法線方向が $c$ 軸の時の d) 逆格子空間の模式図 e)  $\theta$ - $2\theta scan$  f)  $\phi scan$

以上の結果より、コア結晶 **1** の結晶表面にシェル結晶 **2** がエピタキシャル成長していることが明らかになった。**1** と **2** は同形の骨格構造を有し、エピタキシャル成長をしていることから細孔の配向が完全に一致していると考えられ、異なる細孔が規則正しく接続されていることが予想される。

## まとめ

本研究では細孔サイズの異なる同形の多孔性金属錯体をエピタキシャル成長によって複合化し、コア/シェル型結晶を合成した。コア結晶には高い貯蔵量を有する細孔サイズの大きなフレームワークを用い、シェル結晶にはサイズ選択性を有する細孔サイズの小さなフレームワークを用いた。本研究で行った異なる機能を有する多孔性金属錯体を複合化する手法は、共存不可能な機能性部位の導入を可能とすることが期待され、多孔性金属錯体の研究分野に新たな可能性を提示する研究である<sup>3),4)</sup>。今後はこのコア/シェル型結晶の分子選択性と貯蔵能の検討を行う。

## 参考文献

- 1) S. Kitagawa, R. Kitaura, and S. Noro, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **43**, 2334 (2004).
- 2) H. Chun, D. N. Dybtsev, H. Kim, K. Kim, *Chem. Eur. J.*, **11**, 3521 (2005).
- 3) S. Furukawa, K. Hirai, K. Nakagawa, Y. Takashima, R. Matsuda, T. Tsuruoka, M. Kondo, R. Haruki, D. Tanaka, H. Sakamoto, S. Shimomura, O. Sakata, S. Kitagawa, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **48**, 1766 (2009).
- 4) S. Furukawa, K. Hirai, Y. Takashima, K. Nakagawa, M. Kondo, T. Tsuruoka, O. Sakata, S. Kitagawa *Chem. Commun.*, 5097 (2009).