

亜鉛を金属イオンとして含有する多孔性金属錯体の単結晶表面のナノ構造 Evaluation of the surface nano-structure of single crystal porous coordination polymer with zinc ions

古川修平^{a,b}、平井健二^c、高嶋洋平^c、坂田修身^d、春木理恵^d、中川啓二^c、坂本裕俊^c、北川進^{a,b,c}
Shuhei Furukawa,^{a,b} Kenji Hirai,^c Yohei Takashima,^c Osami Sakata,^d Rie Haruki,^d Keiji Nakagawa,^c
Hirotoshi Sakamoto,^c Susumu Kitagawa^{a,b,c}

^a 科学技術振興機構 北川統合細孔プロジェクト, ^b 京都大学 物質—細胞統合システム拠点、
^c 京都大学 工学研究科、^d 高輝度光科学研究センター

^aERATO Kitagawa Integrated Pores Project, JST, ^bThe Institute of Integrated Cell-Materials Sciences,
Kyoto University, ^cGraduate School of Engineering, Kyoto University, ^dJASRI/SPring-8

多孔性配位高分子結晶の表面修飾に向けた基礎的知見を得るため、結晶表面がどの程度高い結晶性を有するか調査することを目的とし、亜鉛を含有する多孔性配位高分子結晶における表面回折パターンを得た。ピークの半値幅から結晶のドメインサイズを計算すると、surface normal 方向（基盤に対して垂直方向）では、1173 Å、また、surface parallel 方向（基盤に対して平行方向）では、1349 Åであり、約 120nm という非常に大きなドメインサイズを有することがわかった。

In order to obtain the information of the surface structure of porous coordination polymer (PCP) crystals towards the surface modification of PCP crystals, the diffraction patterns of PCP containing zinc ions were collected at BL13XU. The analyses of the full width at half maximum (FWHM) of peaks obtained in k scan and h scan provide the domain size of the crystal as following: 1173 Å at the surface parallel direction, and 1349 Å at the surface normal direction.

キーワード：多孔性配位高分子、表面 X 線回折、結晶成長

背景と研究目的： 金属イオンと架橋配位子が配位結合によって自己集合的に均一なマイクロ孔を形成する多孔性金属錯体は、貯蔵材、分離材、触媒として高い特性を示すことが明らかとなってきたおり、近年活発に研究がなされている。(1-3)

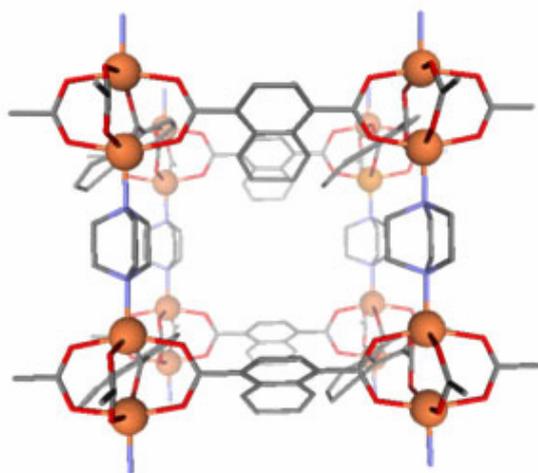


Fig. 1. The crystal structure of the porous coordination polymer containing zinc ions.

従来の多孔性配位高分子の研究では有機分子と金属イオンが形成する 3 次元のフレームワークそのものに注目が払われてきた。特に、単結晶及び粉末結晶の X 線回折測定に基づく構造評価は活発になされており、細孔構造と吸着現象の相関についての非常に精密な議論に基づいて、多孔性錯体の高度な分離材としての機能が明らかとなりつつある。一方で、吸着現象では細孔中に取り込まれる初期過程が速度論的に非常に重要な役割を果たすことが一般に知られている。そのため、バルクの結晶構造の機能化に加えて、吸着剤の結晶表面を修飾・機能化することで、吸着材の分子選択性、分離能を劇的に向上させることが期待できる。しかしながら、多孔性錯体の結晶表面の修飾に由来する機能発現は現在のところ報告されていない。これは、分子結晶である多孔性錯体の結晶表面の評価が困難であることに由来するところが大きく、多孔性錯体の結晶表面構造の決定と制御は、次世代の分離剤を開発する上での大きな課題となっている。本課題においては、多孔性配位高分子結晶の表面修飾に向けた基礎的知見を得るため、結

晶表面がどの程度高い結晶性を有するか調査することを目的とし、亜鉛を含有する多孔性配位高分子結晶(Fig.1)における表面回折パターンを得た。

実験： 亜鉛を含有する多孔性配位高分子の単結晶 (約 $0.2 \times 0.2 \text{ mm}^2$)を両面テープを用いてガラス基盤の上に固定し(Fig.2)、カプトンフィルムによって系全体を覆うことで、Heガス下での実験を行った。入射X線波長は 1.000 \AA を選択し (12.4 keV)、入射光は単結晶の一部にのみあたるよう調整した。まず、単結晶が基盤に対してどのように配向しているのか決定するために、 $\theta - 2\theta$ スキャンを行った。 $2\theta = 5.25$ 付近にピークが観測され、(010)からの反射が $\theta = 2.8997$ 、 $\chi = 90.286$ 、 $\delta = 5.2733$ に観測された。このことから、亜鉛結晶は基盤に対して、 b 軸を上に向けて固定されたと考えられる。次に、 $\theta = 3.7132$ 、 $\chi = 44.914$ 、 $\delta = 7.4622$ の位置に(110)の反射が観測され、 $\theta = 7.0892$ 、 $\chi = 22.319$ 、 $\delta = 14.0872$ の位置に(11-2)の反射が観測された。

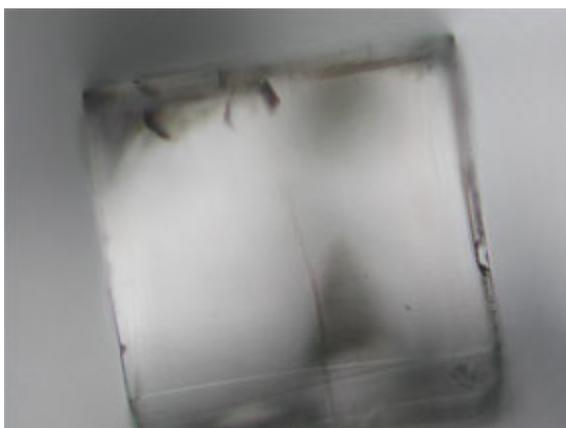


Fig. 2. The optical microscopic view of the crystal structure of the porous coordination polymer containing zinc ions.

結果、および、考察： 単結晶 X 線構造解析の結果から、亜鉛を含有する多孔性配位高分子結晶の空間群は tetragonal であり、細孔内に合成溶媒である DMF が存在しない場合

は、 $a = 10.9212$ 、 $c = 9.6108$ の単位格子を持つことがわかっている。今回得られた回折(010)、(110)、(11-2)の位置より、単位格子を orthorombic として計算すると、 $a = 10.870$ 、 $b = 10.863$ 、 $c = 9.6216$ となり、ゲスト分子が存在しない場合の値に近い値をとった。また、 k スキャン、及び h スキャンにより、ピークの半値幅から結晶のドメインサイズを計算すると、surface normal 方向 (基盤に対して垂直方向) では、 1173 \AA 、また、surface parallel 方向 (基盤に対して平行方向) では、 1349 \AA であり、約 120 nm という非常に大きなドメインサイズを有することがわかった。今回測定した亜鉛を含有する多孔性配位高分子結晶は溶液からの結晶成長であるにもかかわらず、非常に結晶性が高く、今後この単結晶を基盤として用いることで、さらに別の結晶相、及び化合物を成長させ、新たな多孔性配位高分子の機能を付加することが可能であると考えられる。

今後の課題： 今回、亜鉛を含有する多孔性配位高分子錯体結晶は非常に大きな結晶ドメインを有し、溶液からの結晶成長法を用いた金属錯体結晶としては非常に結晶性が高いことがわかった。今後はこの結晶性の高い結晶表面を用いた表面修飾法の開発やその同定方法の確立を目指す。具体的には、類似の構造を持つ、銅を有する多孔性配位高分子結晶のエピタキシャル成長、有機物による配位子置換反応を用いた直接的修飾などの研究を展開する。

参考文献

- (1) Kitagawa, S.; Kondo, M. Bull. Chem. Soc. Jpn., **71**, (1998) 1739-1753.
- (2) Kitagawa, S.; Kitaura, R.; Noro, S. Angew. Chem. Int. Ed. **43**, (2004) 2334-2375.
- (3) Yaghi, O. M.; Li, H. L.; Davis, C.; Richardson, D.; Groy, T. L. Acc. Chem. Res. **31**, (1998) 474-484