

平成 22 年 4 月 30 日現在

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2008～2009

課題番号：20750106

研究課題名（和文）双安定性金属錯体を用いた環境応答型インターフェイスの創製

研究課題名（英文）Fabrication of environment-responsive interfaces based on bistable metal complex

研究代表者

古川 修平（FURUKAWA Shuhei）

京都大学・物質-細胞統合システム拠点・特任准教授

研究者番号：90452276

研究成果の概要（和文）：多孔性配位高分子の結晶表面を用いた新しい化学を展開することにより環境応答性の界面創製に関する研究を行った。結晶界面での接合を利用することにより、多孔性配位高分子結晶同士での界面接合、及び環境応答性センサー基板との接合を行い、環境応答性の大きな向上を達成することに成功した。

研究成果の概要（英文）：The novel research field of crystal interfaces has been developed using the crystal interfaces of porous coordination polymers, in order to fabricate the sophisticated interface device in response to its environment. The key of the research is how the interfaces are linked together. Based on this concept, the connecting crystals of porous coordination polymer themselves, and the immobilizing of the crystals on the oscillation device have been successfully performed, leading to the significant improvement of the sensing ability.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2008 年度	2,500,000	750,000	3,250,000
2009 年度	900,000	270,000	1,170,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,400,000	1,020,000	4,420,000

研究分野：無機錯体化学

科研費の分科・細目：化学・複合化学・機能物質化学

キーワード：金属錯体・自己組織化・環境応答性・インターフェイス・配位結合・多孔性配位高分子・センサー・界面接合

## 1. 研究開始当初の背景

多孔性配位高分子は無数のナノ細孔が結晶内に存在する新規な吸着材料として近年盛んに研究が行われてきた。特にガス吸着・分離、触媒への利用に向け学術界のみならず産業界からも非常に高い注目を浴びている

材料である。そこで本研究者はこの材料を基板材料へ固定することで新しい環境応答性デバイスの構築が可能であると考えた。すなわち多孔性材料の非常に低い圧力で分子を吸着する現象に注目しセンサー機能の向上を期待した。しかしながら、基板固定を達成

するに当たり、その界面である結晶表面に関する研究は皆無であった。そこで結晶表面の様々な利用を含め、環境応答性センサーの構築を目指し研究を行った。

## 2. 研究の目的

多孔性配位高分子結晶の表面構造に関する研究は皆無であり、如何にこの界面を利用するかがこの研究の目的である。そのため以下の2つのアプローチにより研究を行った。

(1) 多孔性配位高分子結晶間での界面接合  
多孔性配位高分子は有機配位子と金属イオンからなる無限構造を有する分子性の結晶である。これまで結晶界面に関する研究は無機酸化物など非分子性結晶に関するものがほとんどであり、分子性構造体に関する研究はほとんど無い。そこで、分子を用いたエピタキシャル結晶成長に注目し、2種類の多孔性配位高分子結晶を貼り合わせることを目的とした。

(2) 多孔性配位高分子は無数のナノ細孔を有するため、非常に低圧（低濃度）において分子をトラップすることが可能である。そこでこの結晶を金属でコートした水晶振動子に固定することで、低濃度の有機溶媒蒸気を検出可能な環境応答性センサーの構築を目的とした。

## 3. 研究の方法

(1) 多孔性配位高分子のなかでも二つの配位子（ジカルボン酸類とアミン類）と一種類の金属イオン（銅イオンまたは亜鉛イオン）をフレームワーク内に有するテトラゴナルフレームワークを用いて研究を行った。まず核となる単結晶を水熱合成法により作成し、さらにこの核結晶を周りにエピタキシャル成長させる結晶の反応溶液の中に入れ、水熱合成を行うことにより、一粒の中に二つのフレームワーク構造を有する複合型多孔性配位高分子結晶を作成した。

(2) ここでは一種類の配位子（トリメシク酸）と銅イオンからなる等方的なキュービックフレームワークを用いた。反応溶液中に金でコートした水晶振動子を同時にいれることで、金基板上にキュービックフレームワークを固定することに成功した。測定環境を制御可能な水晶振動子マイクロバランスを新たに開発し、その環境応答性について測定を行った。

## 4. 研究成果

(1) テトラゴナルフレームワークの構成要素として、ナフタレンジカルボン酸、トリエチレンジアミン、亜鉛イオンからなる多孔性

配位子結晶を直方体の200マイクロメートルサイズで合成を行った。以下この結晶をZnNDCdabcoと呼ぶ。この結晶を核結晶として用いて、亜鉛イオンを銅イオンに置換した結晶、CuNDCdabcoを合成するための反応容器中にいれ、反応させることでZnNDCdabcoの直方体6面すべてをCuNDCdabcoで被覆した複合型結晶の作成に成功した。それぞれを全反射型顕微赤外分光方により同定を行った（図1）。さらにこの結晶を大型放射光施設であるSPring-8のBL13XUビームラインでX線回折実験を行ったところ、周りにエピタキシャル成長したCuNDCdabco結晶が核結晶に対して約12度回転しながら成長していることが明らかになった（図2）。このような非常に小さな分子性結晶に対してエピタキシャル成長をさせその構造相関を解明した例は世界で初めてであり、非常に大きな研究成果であるといえる。

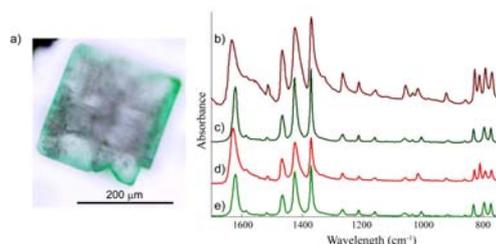


図1 複合結晶写真と赤外スペクトル

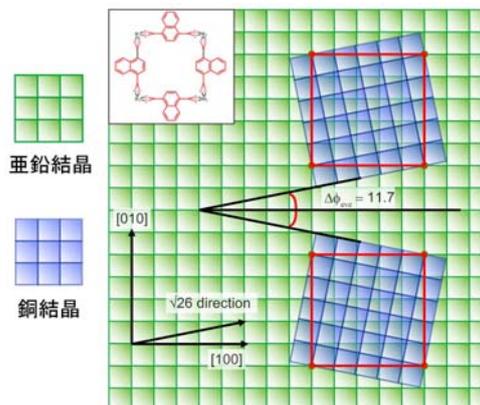


図2 回転エピタキシャル成長の模式図

さらに、エピタキシャル成長のメカニズムを解明するために、格子長の違う2種類の複合化を行った。ここでは同様にZnNDCdabcoを核結晶に使い、アミン系配位子をより長く格子長の合わない、ジピリジルナフタレンジイミド(NDI)を有する結晶、ZnNDCNDIをエピタキシャル成長させることを試みた。その結果、核結晶の6面のうちジカルボン酸からのみ

なる面にのみ結晶が成長することを見いだした。これはNDIとdabcoの分子長が違うためエピタキシャル成長することができなかったためであると考えられる。ここでは結晶界面における格子長の整合性が非常に重要な要因であるということを明らかにし、さらには異方的な結晶貼り合わせを達せすることに成功した。

(2) トリメシン酸と銅イオンからなる等方的なキュービックフレームワークであるCuBTCの反応溶液中に、金で表面をコートした水晶振動子をいれることでCuBTCと水晶振動子の複合体を行った。反応条件をうまく制御することで、基板に固定した結晶のサイズを制御することに成功した。原子間力顕微鏡を用いた結晶サイズ測定により、約800nmの比較的大きな結晶と、約200nmの小さな結晶がそれぞれ固定されていることを明らかにした(図3)。

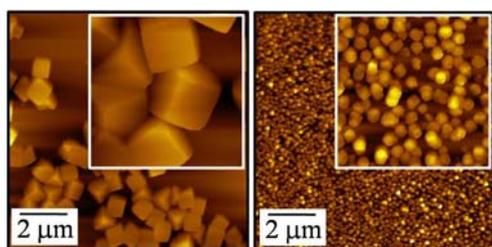


図3 水晶振動子に固定した結晶サイズの違うCuBTCのAFM像

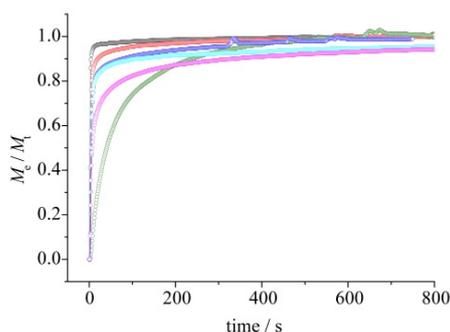


図4 様々な有機溶媒分子のセンサー応答性

マスフローコントローラーを用いてキャリアーガスであるヘリウムと、有機溶媒蒸気を混合することにより、水晶振動子の環境を制御可能な水晶振動子マイクロバランスを開発し、その有機溶媒蒸気による環境応答性について検討を行った。固定前の水晶振動子に比べて、低分圧領域(0.2%)の有機溶媒濃度

においても非常に高いセンサー応答性を示し、固定したCuBTCが有機分子をその細孔内に効率的に取り込んでいることが明らかになった。ここでは、メタノール、エタノール、ベンゼン、トルエン、クロロホルム、ヘキサンといった、様々な極性、配位性を持つ有機溶媒すべてを効率的に取り込み、非常に高いセンサー応答を示すことを明らかにした(図4)。

また結晶サイズ依存性の実験により、結晶サイズが小さいときはすべての有機分子を効率的に取り込み、非常に速いセンサー応答を示すのに対し、結晶サイズが大きくなると特に非極性溶媒であるヘキサンへのセンサー応答性が遅くなることが明らかになった。これは結晶サイズが大きくなると分子の細孔内拡散が遅くなるためであると理解できる。多孔性配位高分子の吸着特性に関する結晶サイズ依存性を世界で初めて明らかにすることに成功した。ここでは多孔性配位高分子を用いた環境応答性インターフェイスの構築に成功した。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計5件)

- ① Shuhei Furukawa, Kenji Hirai, Susumu Kitagawa他5名、  
A block PCP crystal: anisotropic hybridization of porous coordination polymers by face-selective epitaxial growth  
*Chem. Commun.* 2009, 5097-5099 査読有
- ② Takaaki Tsuruoka, Shuhei Furukawa, Susumu Kitagawa他3名  
Nanoporous Nanorods Fabricated by Coordination Modulation and Oriented Attachment Growth  
*Angew. Chem. Int. Ed.* 2009, 48, 4739-4743 査読有
- ③ Shuhei Furukawa, Kenji Hirai, Susumu Kitagawa他11名  
Heterogeneously Hybridized Porous Coordination Polymer Crystals: Fabrication of Heterometallic Core-Shell Single Crystals with an In-Plane Rotational Epitaxial Relationship  
*Angew. Chem. Int. Ed.* 2009, 48, 1766-1770 査読有
- ④ N. Thi Minh Hai, Shuhei Furukawa,

Steven De Feyter他 3 名  
Electrochemical reactions at a  
porphyrin-copper interface  
*PhysChemChemPhys.* 2009, 11,  
5422-5430 査読有

- ⑤ Nuria Crivillers, Shuhei Furukawa,  
Steven De Feyter他 11 名  
Two-Leg Molecular Ladders Formed  
by Hierarchical Self-Assembly of an  
Organic Radical  
*J. Am. Chem. Soc.* 2009, 131,  
6246-6252 査読有

〔学会発表〕(計 7 件)

- ① 「多孔性錯体フレームワークナノロッ  
ドの創製と結晶成長メカニズム」、古川  
修平、鶴岡 孝章、北川 進、第 59 回  
錯体化学討論会、長崎、2009 年 9 月 26  
日
- ② “Hybridization of Fluorescent Porous  
Coordination Framework Crystals By  
Epitaxial Growth”, Shuhei Furukawa,  
Kenji Hirai, Susumu Kitagawa, The  
XXIV International Conference on  
Photochemistry (ICP2009), Toledo,  
Spain, July 19-24, **2009**.
- ③ 「ハイブリッド型多孔性錯体フレーム  
ワークにおける回転格子緩和」、古川修  
平・平井健二・中川啓史・北川進、日本  
化学会第 89 春季年会、船橋、2009 年 3  
月 27 日-30 日
- ④ “Fabrication of Hybridized Porous  
Coordination Framework  
Crystals”, Shuhei Furukawa, 7th  
Symposium on Soft Chemistry toward  
Functional Materials, Kyoto, Japan,  
March 4, **2009**.
- ⑤ “Hybridization of heterometal porous  
coordination polymer crystals, a single  
crystal film epitaxial growth on a  
single crystal substrate”, Shuhei  
Furukawa, Kenji Hirai, Rie Haruki,  
Osami Sakata, Susumu Kitagawa, 1st  
International Conference on  
Metal-Organic Frameworks and Open  
Framework Compounds (MOF 2008),  
Augsburg, Germany, October 8, **2008**.
- ⑥ 「多孔性金属錯体のエピタキシャル成  
長による複合化」、古川 修平, 平井 健二,  
高嶋 洋平, 中川 啓史, 坂田 修身, 北川  
進、第 61 回コロイドおよび界面化学討

論会、福岡、2008 年 9 月 7 日-9 日

- ⑦ “Hybridization of Heterometal Porous  
Coordination Polymer Crystals for  
Fabrication of Core/Shell Type Single  
Crystals by Near-Matched Epitaxial  
Crystal Growth”, Shuhei Furukawa,  
Kenji Hirai, Keiji Nakagawa, Yohei  
Takashima, Osami Sakata, Susumu  
Kitagawa, Gordon Research  
Conferences 2008 (Solid State  
Chemistry), New London, NH, USA,  
July 30, **2008**.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

古川 修平(FURUKAWA Shuhei)  
京都大学・物質-細胞統合システム拠点・  
特任准教授  
研究者番号：90452276

(2) 研究分担者

なし ( )  
研究者番号：

(3) 連携研究者

なし ( )  
研究者番号：