

気水界面における分子ナノシート結晶の創製: モルフォロジー制御と機能創出

(阪府大院工) ○牧浦理恵

Creation of molecular nanosheet crystals utilizing air-water interfaces: Controlling morphology and functionality

(Graduate School of Engineering, Osaka Prefecture University) ○Rie Makiura

Development of rational methods for creating ordered two-dimensional (2D) structures with nanometer scale precision is one of the central issues in the nanoscience and nanotechnology fields because of their intrinsic physical-chemical properties which are seen in those of their equivalent bulk state. Inclusion of highly regulated nanopores into the nanosheet structure will further open the possible applications such as nanosieves, molecular/ion storage and sensor devices as well as introducing guest molecules into the nanopores tune variedly the sheet properties (electric conduction, nanoheterojunction). Utilizing molecular building units are suitable for creating such porous nanosheets because of rich variety of design and facile modification of size and shape. Furthermore, various chemical interactions such as covalent bond, coordination and hydrogen bond are applied for assembling molecular-based nanosheets.

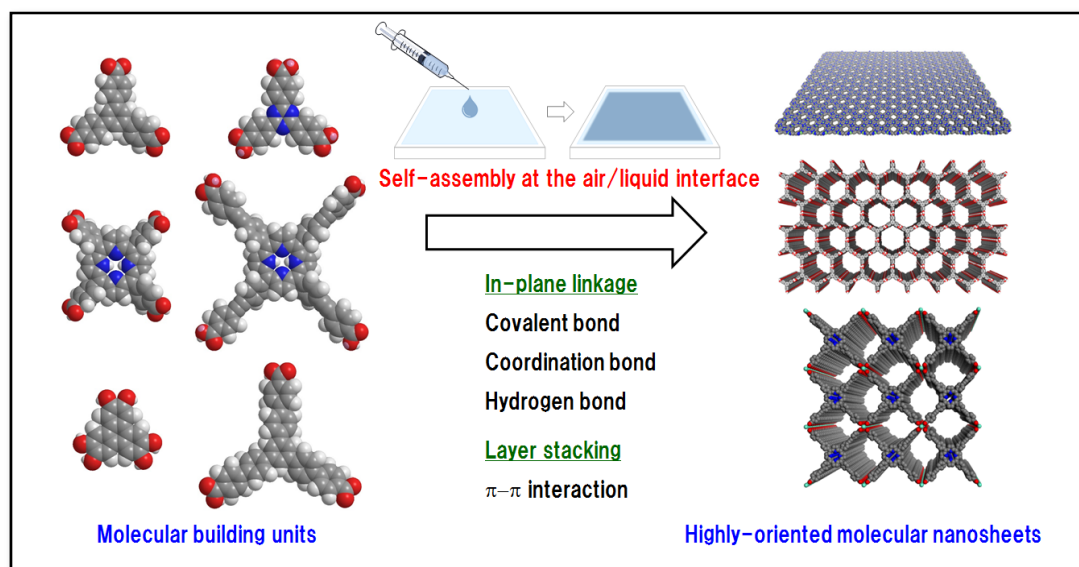
Here, I present a facile bottom-up synthesis of molecular nanosheets with both positional and size regulated nanopores utilizing air/liquid interfaces. By applying liquid interfaces, growth direction of the object can be well controlled with utilizing self-assembly feature of the molecules under mild conditions. We have succeeded to tune finely the nanosheet structures by rational modification of molecular building units [1-5]. In addition, new methodology we developed based on the liquid interface technique resulted in enlarging the nanosheet size. The highly crystalline structure remains after transferring a solid substrate from the liquid surface as well as without any supports. Notably, such highly oriented porous crystalline structure is obtained specifically by applying bottom up synthesis at air/liquid interfaces, not by other techniques such as drop cast.

Keywords: *Nanosheet, Air/liquid interface, Metal-organic framework (MOF), Bottom-up synthesis, Oriented film,*

ナノメートルスケールの厚みを有する2次元物質(ナノシート)は、その次元性に由来した特異な化学的・物理的性質を示すことから物性研究が盛んに行われているのみならず、エレクトロニクスへの応用利用が期待される。ナノシートが多孔質である場合は、効率の良い分離・透過膜として利用できることに加え、細孔に異種分子やイ

オンを導入することで特性を変化させ多機能化を図ることができる。分子を構成要素として得られる分子ナノシートは設計の多様性に富み、分子の大きさや形状により骨格構造を変化させることができるため、多孔性ナノシートの創製に適している。また、狙いとする機能に応じたナノシートの創製に向け、分子間の連結には共有結合のみならず、金属イオンとの配位結合や水素結合を利用することも可能である（下図）。

これまでの研究において、有機配位子と金属イオンからなる多孔性の配位高分子ナノシートが得られている¹⁾。これは完全配向した多孔性配位高分子ナノシートの初めての例であり、気体と液体が接する2次元界面（気液界面）においてナノシートが形成されている点が特徴である。気液界面においては、均一で穏やかに反応が進行する溶液反応の特徴を活かしながら、生成物の成長方向を2次元に制御することが可能である。本発表においては、この気液界面を用いた手法を適用し、構成分子の形状・サイズを変化させることにより得られた様々な細孔サイズを有する多孔性ナノシート²⁾や気液界面における錯形成反応の制御により得られたサブミクロンスケールで構造が均一な配位高分子ナノシート^{3,4)}に加え、水素結合により分子が連結して形成される多孔性分子ナノシート⁵⁾に関して報告する。



1) Makiura, R., Motoyama, S., Umemura, Y., Yamanaka, H., Sakata, O., et al. *Nature Mater.* **9**, 565 (2010). 2) Makiura, R., Usui, R., Sakai, Y., Nomoto, A., Ogawa, A., et al. *ChemPlusChem.* **79**, 1352 (2014). 3) Makiura, R., Kononov, O. *Sci. Rep.* **3**, 2506 (2013). 4) Makiura, R., Kononov, O. *Dalton Trans.* **42**, 15931 (2013). 5) Makiura, R., Tsuchiyama, K., Pohl, E., Prassides, K., Sakata, O., et al. *ACS Nano*, **11**, 10875–10882 (2017).