

多孔性金属錯体結晶のダウンサイジング化によるメゾスコピック機能

Mesoscopic Properties of Downsized Porous Coordination Polymer Crystals

京大・物質-細胞統合システム拠点 [○]北川 進

Institute for Integrated Cell-Material Sciences (WPI-iCeMS), Kyoto University, [○]Susumu Kitagawa

E-mail: kitagawa@icems.kyoto-u.ac.jp

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組み上がることによって構築される多孔性配位高分子 (PCP、または MOF と呼ばれる) は吸蔵材、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。この PCP は金属イオンと有機配位子の組み合わせによって多種多様な構造体を設計することが可能であり、新規構造体の合成とその吸着特性に関する研究が精力的に行われてきた。我々のグループでは、ゼオライト様の堅牢な細孔を持つ PCP に加え¹⁾、ゲスト分子の吸脱着に伴うホスト骨格の構造が大きく変化する柔軟なフレームワークを持つソフト多孔性結晶(Soft Porous Crystal, SPC)の創成を行いその優れたゲスト選択性、物理的環境応答性について研究をしてきた²⁾。特に SPC は、協同効果による collective function を示すことから、化学的刺激 (分子、イオン) のみならず、光、電場、磁場応答材料への展開が可能な材料として大いに期待できる。

ところで、これまでの研究は主にバルクサイズ結晶 (数 μm ~ 数 mm オーダーの結晶) を用いて行われてきた。我々は最近、PCP の結晶サイズ制御、特にダウンサイジング化の合成化学 (coordination modulation 法) を確立し、ナノ~メゾ~マクロにわたる領域に対して均一なサイズの PCP 結晶を作り出してきた^{3, 4)}。特に結晶サイズを小さくすることにより、結晶一粒あたりの格子数の減少および結晶表面効果の増大に伴い、バルク結晶とは異なる機能の発現が期待されるが、これまでの PCP のナノ粒子化の研究は、主に実用的な応用に主眼が置かれ、サイズに依存した特異な性質を発見した例は報告されていなかった。本研究では、柔軟な構造変化を示す相互貫入型フレームワーク $[\text{Cu}_2(\text{bdc})_2(\text{bpy})]_n$ (bdc = 1,4-benzenedicarboxylate, bpy = 4,4'-bipyridine) に着目し、そのナノ結晶の合成とその性質を調べた。このバルク結晶は相互貫入型の構造を有し、DMF, EtOH, MeOH などゲスト分子が存在している状態では open 構造を、ゲスト非存在下においては close 構造をとっている。ところがフレームワークのナノ結晶 (一辺 50 nm 以下のプレート状) を合成し、ゲストの有無による構造を調べたところバルク結晶とは異なり、ゲストを除いても open 構造を維持し、これを加熱することで熱力学的に最安定な close 構造へと変化することが明らかと成った (メモリー効果)⁵⁾。メゾ領域のサイズにする事でバルク、ナノ結晶と異なる機能を初めて見いだした。

1) M.Kondo, et.al., *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, 36, 1725. 2) S.Horike, et.al., *Nature Chem.* **2009**, 1, 695.

3) T.Tsuruoka, et.al., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 4739. 4) J.Reboul, et.al., *Nat. Mater.* **2012**, 11, 717.

5) Y.Sakata, et.al, *Science*, **2013**, in press.