

物理的剥離によるN-ドナー型架橋配位子を含む配位高分子ナノシートの創製

(東農工大院工) ○森口史章・Tiew Chin Chin・近藤篤・前田和之

【諸言】 金属ユニットと有機配位子から成る配位高分子は、高い構造設計性・多様性をもち、さらに軽量かつ高比表面積を実現できる結晶性構造体であるため近年注目を集めている。本研究では、配位高分子の利点である構造設計性を利用し、従来材料では容易に実現できない規則的な細孔構造を有するナノシートの創製を目指した。本研究で着目した配位高分子はシート内に約 1nm の細孔をもつ二次元シートが積層した層状化合物 $\text{Cu}(\text{bpy})_2(\text{OTf})_2$ ($\text{OTf} = \text{CF}_3\text{SO}_3^-$, $\text{bpy} = 4,4'\text{-bipyridine}$) であり、骨格構造を保持したままで層剥離できればメッシュ構造をもつナノシートが得られると期待される。配位高分子ナノシートとして、現在までに複数の報告がされているが、いずれもアニオン性の架橋有機配位子を用いたナノシートである。本研究において初めて N-ドナー型の中性架橋配位子を用いたナノシートが得られたので報告する。

【実験】 既報^[1]に従い、銅配位高分子の単結晶を合成し、超音波処理や振盪処理を経てコロイド溶液を得た。その際、様々な溶媒を用いて、コロイド溶液調製に適した溶媒を検討した。得られたコロイド溶液を用いて、SEM、TEM、AFM によりキャラクタリゼーションを行った。

【結果と考察】 アセトン溶媒中で銅配位高分子を振盪・超音波処理することで分散溶液を得た。遠心分離処理した分散溶液の上澄みにレーザーを照射したところチンダル現象を確認した。SEM、TEM により数百 nm～数 μm の大きさのシート状物質を観測した。AFM よりシート状物質は厚さ 4 nm 程度のものが多く観測された。また、水溶媒を用いた場合、さらに薄いナノシートを観測した。その厚さは 1.5、2.2、2.9 nm と 0.7 nm ずつの増加する値を示し、結晶構造と照らし合わせると、それらはそれぞれ 1～3 層のナノシートであると考えられる。

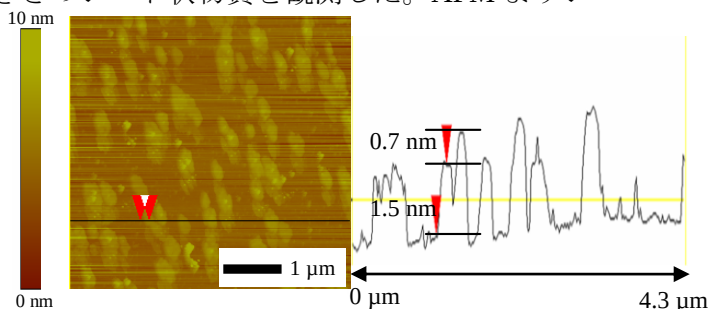


Fig. AFM image of $\text{Cu}(\text{bpy})_2(\text{OTf})_2$ exfoliated in water

Reference

[1] A. Kondo, H. Kajiro, H. Noguchi, L. Carlucci, D. M. Proserpio, G. Ciani, K. Kato, M. Takata, H. Seki, M. Sakamoto, Y. Hattori, F. Okino, K. Maeda, T. Ohba, K. Kaneko and H. Kanoh, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, 133, 10512-10522.

Fabrication of coordination polymer nanosheet including an N-donor bridging ligand via physical treatment

F. MORIGUCHI, C.C. TIEW, A. KONDO, K. MAEDA (Tokyo Univ. of Agr. & Technol., k-maeda@cc.tuat.ac.jp)

Fabrication of coordination polymer nanosheets was performed through exfoliation of parent bulk crystals in wet process. The parent crystal $\text{Cu}(\text{bpy})_2(\text{OTf})_2$ ($\text{bpy} = 4,4'\text{-bipyridine}$, $\text{OTf} = \text{trifluoromethanesulfonate}$) is composed of two-dimensional layers stacking each other, and has regularly-arranged uniform pores of 1 nm. The colloidal solution obtained by ultrasonication or shaking treatment in several organic solvents and water showed Tyndall effect. SEM and TEM observation of a colloidal acetone solution indicated sheet-like materials of several hundred nm to a few μm in lateral sizes, and AFM observation showed ca. 4 nm in thickness. Dispersed in water, thin nanosheets were observed with the thickness of 1.5, 2.2 and 2.9 nm, which correspond to mono-, double-, and triple-layered nanosheets. This is the first report showing coordination polymer nanosheets including an N-donor bridging ligand.