自己組織化単分子膜を利用した機能性配位高分子薄膜の形成

Formation of Functionalized Coordination Polymer Thin Films on Self-Assembled Monolayers

小林 厚志 (北海道大学大学院理学研究院)

Atsushi Kobayashi* (Division of Chemistry, Faculty of Science, Hokkaido University)

Received: February 14, 2008; Email: akoba@sci.hokudai.ac.jp

Abstract. Porous metal-organic framework (MOFs) and porous coordination polymers have attracted much attention and extensively studied for past decades because of their interesting properties applicable to gas storage, gas sensing, catalyst and so on. Although lots of studies have focused on the creation of new porous materials or new functions, it is also necessary to develop new techniques that utilize MOFs' interesting properties to some applications. Especially, the method of thin film formation is important to apply MOFs' occlusion and sensing properties to some devices such as chemical sensors, electrocatalysts and so on. Recently, some research groups have reported on the formation of MOFs thin films on Au substrate utilizing self-assembled monolayers (SAMs). Also they have succeeded in the control of the crystal orientation on SAMs. They have suggested that the chemical bonding interactions between components of MOFs and functional group on the surface of SAMs contributes significantly not only to fixing the MOF thin film to the substrate, but also to controlling the crystal orientation of MOF microcrystals on SAMs.

多孔性配位高分子は近年、新たな機能性材料として期待され、盛んに研究されている。配位高分子は、金属イオンと有機配位子を適切に選ぶことで、構造や電子状態を制御できるため、多孔性材料においては細孔のサイズや形状制御の観点から、従来の炭素材料やゼオライトなどと比較すると数多くの利点がある^{1,2)}。非常に大きい細孔表面積はガス吸蔵材料や高活性触媒として魅力的であるし、細孔径の自在制御は分子ふるいやガスセンサーなどへの応用も期待できる。したがって、多孔性配位高分子の魅力的な物性を生かすためには、バルク材料の新規開発だけでなく、物性を応用するための技術開発もまた重要である。そのひとつの技術として「薄膜化」がある。薄膜化は分子ふるいや電極触媒などへの応用を目指すには必須の技術であるが、バルク特性を保ちながら薄膜化することは難しい。最近いくつかのグループが配位高分子を自己組織化単分子膜 (SAM) 上に形成させ、バルク構造を保ちながら配位高分子の薄膜化に成功したことを報告している^{3), 4)}。

R. A. Fischer らは Au(111) 表面にマイクロコンタク

トプリンティング (mCP) 法によってパターンニングした 16-メルカプトヘキサデカン酸の SAM 膜上に、亜鉛系の多孔性配位高分子 MOF-5 ($\text{Zn}_4\text{O}(\text{BDC})_3$, BDC: 1,4-benzendicarboxylate) の薄膜化に成功したと報告している³⁾。SAM 膜がプリントされていない Au 表面が露出している部分には、光学観察や AFM 写真で MOF-5 の形成が確認されていないことから (Fig. 1.)、MOF-5 結晶核が SAM 膜表面に存在するカルボキシル基を認識し、選択的に形成していると考えられる。

Fig. 1 Optical microscope (left) and AFM image (right) of a MOF-5 film on a patterned SAM.³⁾

粉末 X 線回折パターンはバルク MOF-5 のパターンと一致し、回折プロファイルから厚さ約 500nm の薄膜であり結晶子サイズが 100nm 程度と見積もられている。さらに彼らは、有機金属化学蒸着 (OMCVD) 法でよく用いられる Pd 錯体 $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5]\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_3)$ の蒸気中に MOF-5 薄膜をさらすことで、MOF-5 の細孔内に Pd 錯体を取り込まれ、薄膜の色が変化することや、Pd 錯体を取り込んだ MOF-5 薄膜を水素ガスにさらすことで、MOF-5 薄膜中に Pd ナノクラスターが生成することなどを報告している。彼らの報告は、SAM 膜を利用した多孔性配位高分子の薄膜化に成功しただけでなく、さらなる化学修飾、機能性付加が可能であることを立証しており、非常に興味深い。

また最近、T. Bein らは銅系の多孔性配位高分子 $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ (BTC: 1,3,5-benzenetricarboxylate) を用いて、SAM 膜上に形成する $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ 結晶子の配向制御に成功したことを報告している⁴⁾。多孔性配位高分子をガス分離膜や電極触媒として応用することを考えると、結晶の配向制御は極めて重要である。 $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ は、2つの Cu^{2+} イオンが4つのカルボキシル基で架橋された paddle-wheel 型のユニットを有し、 Cu^{2+} イオンのアキシャル位

連絡先著者名: 小林 厚志

連絡先: 060-0810 札幌市北区北 10 条西 8 丁目

Address: North-10 West-8, Kita-ku, Sapporo 060-0810, Japan

Keywords: metal-organic framework, self-assembled monolayer, thin film, surface interaction

が骨格形成に寄与せずに配位可能部位として空いているという、前述の MOF-5 には無い特徴を有している。粉末 X 線回折パターンや SEM 写真から、SAM 膜にカルボキシル基を有する 11-メルカプトウンデカン酸を用いると、 $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ 結晶は [100] 方向を基盤に対して垂直にして配向するが、ヒドロキシル基末端の 11-メルカプトウンデカノールを用いた場合は、[111] 方向が基盤に対して垂直に配向することが明らかとなった (Fig. 2.)。

Fig. 2 X-ray diffraction patterns of thin films of $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ on functionalized gold surfaces. ⁴⁾

一方、メチル基末端の SAM 膜上では、このような選択的配向は観測されないことから、SAM 膜表面に存在する官能基は、表面における配位高分子薄膜の成長に重要な

役割を果たしていることは明確である。 $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ の場合では、SAM 膜表面のカルボキシル基が BTC 配位子と同様に Cu 複核ユニットを架橋する役割を果たしていると推測される。それに対して SAM 膜表面がヒドロキシル基の場合には、 Cu^{2+} イオンのアキシアル位にヒドロキシル基が配位していると推測され、SAM 膜表面における結合様式の違いが、結晶の配向に寄与していると考えられる。

このように多孔性配位高分子の薄膜化は、自己組織化単分子膜の利用で可能となり、配向制御や機能性付加も行えることがわかってきた。現状では、基盤材料が化学修飾しやすい金などが使われているが、今後は様々な基盤材料への展開や電極触媒などへの応用が期待され、材料化学や応用化学の一翼を担う分野へと成長するであろう。

引用文献

- 1) O. M. Yaghi, M. O'Keeffe, N. W. Ockwig, H. K. Chae, M. Eddaoudi, *Nature*, **423**, 705 (2003).
- 2) S. Kitagawa, R. Kitaura, S. Noro, *Angew. Chem., Int. Ed.* **43**, 2334 (2004).
- 3) S. Hermes, F. Schröder, R. Chelmoski, C. Wöll, R. A. Fischer, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 13744 (2005).
- 4) E. Biemmi, C. Scherb, T. Bein, *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 8054 (2007).

頑強な構造を持つ金属錯体による水からの触媒化学的酸素発生

Catalytic Oxygen Evolution from Water by Robust Metal Complexes

正岡 重行 (九州大学大学院理学研究院化学部門)

Shigeyuki Masaoka (Department of Chemistry, Faculty of Science, Kyushu University)

Received: February 15, 2008; Email: masaoka@kyudai.jp

Abstract. Visible-light-induced water splitting into hydrogen gas (H_2) and oxygen gas (O_2) attracts much attention for the development of fossil-fuel-independent energy systems. The water splitting reaction is broken down into its oxidative and reductive half-reactions, which can be studied independently. Generally the development of oxygen-evolving catalysts is more difficult than that of hydrogen evolving ones, since they involve the oxidation of water by 4H^+ and 4e^- with concomitant formation of an oxygen-oxygen bond. So far, examples of efficient and robust catalysts for water oxidation are very rare. Recently, some robust catalysts for the homogeneous oxidation of water have been reported. Thummel

et al. described a new class of diruthenium polypyridyl complexes that are active for water oxidation, with a turnover number of 3200. They also reported that some mononuclear ruthenium polypyridyl complexes are active for the reaction, with good turnover numbers. Very recently, Bernhard et al. reported that a series of bis-phenylpyridine, bis-aquo iridium(III) complexes are robust enough to catalyze the oxidation of water to dioxygen efficiently. These results are interesting because mononuclear ruthenium complexes are believed to have much less catalytic activity for water oxidation.

現代のエネルギー・環境問題を背景に、太陽光で水を直接分解し、水素と酸素を製造することができる光触媒技術が人工光合成技術の一つとして注目され、多くの研究が行われている。一方、自然界の光合成においては、

連絡先著者名: 正岡 重行

連絡先: 812-8581 福岡市東区箱崎 6-10-1

Address: Hakozaki 6-10-1, Higashi-ku, Fukuoka 812-8581, Japan

Keywords: solar energy conversion, water splitting, oxygen evolution, catalyst, ruthenium complex, iridium complex, multinuclear complex