



シャトルコック型メタロケージが構築する自己組織化構造の 小角 X 線散乱解析

細野 暢彦、尾本 賢一郎
京都大学高等研究院

キーワード：超分子金属錯体，多孔性材料，液晶，自己組織化

1. 背景と研究目的

多孔性配位高分子 (Porous coordination polymer: PCP) や有機-金属骨格体 (Metal-organic framework: MOF) は、化学的にデザイン可能なナノ細孔を有し、その内部に小分子を選択的に捕捉可能であるため、新たなガス吸着・分離材として着目されている。しかし、PCP/MOF は結晶性粉末であり、そのままの状態ではフィルムや液晶、繊維といった実用性の高い形態へと形成加工することが困難であるといった課題を有する。そこで筆者らのグループでは、直径約 1 nm の中空構造を有する金属-有機多面体型ケージ (Metal-organic polyhedron: MOP)^[1,2,3] に着目し、それを分子モジュールとして自己組織化させることで、優れた形成加工性を有するソフトな多孔性材料の開発を目指し研究を推進してきた。これまでに、球型やシャトルコック型をはじめ、種々の対称性・形状を有する MOP を合成し、その自己組織化挙動について実験室系での X 線回折装置により検討してきた。今回、複数のアルキル長鎖で表面修飾された球型 MOP が、少量の有機溶媒の存在下で液晶構造を形成することを、放射光施設における高輝度 X 線を活用した小角 X 線散乱 (SAXS) 測定により明らかにした。

2. 実験内容

表層が複数の *n*-ドデシルオキシ基で修飾された球型 MOP を青色粘性物質として合成・単離した。得られた MOP を少量の *N,N*-ジメチルアセトアミド (DMA) とともにホウケイ酸ガラス製のキャピラリ (直径: 1.5 mm) に密封し、80 °C で 10 分程度加熱することで、液晶サンプル (MOP_{DMA}) を青色粘性物質として得た ([MOP] = 60 mM)。調整したサンプルの SAXS を、波長: 0.92 Å、カメラ長: 0.45 m、検出器: R-AXIS の条件で測定した。サンプル温度は、LINKAM 製の加熱冷却ステージを使用を用いて制御した。

3. 結果および考察

40 °C 下、MOP_{DMA} の SAXS 測定を行なったところ、 $Q = 2 \sim 6 \text{ nm}^{-1}$ の領域に、3 次元周期構造の形成を示唆する複数の散乱ピークが明確に確認された。Q 値から算出される *d*-spacing を基に各散乱ピークの指数付を行なったところ、MOP_{DMA} は体心立方キュービック (bcc) 構造にパッキングしたりオトロピック液晶相を形成していることが明らかとなった。今後、溶液プロセスを介した MOP_{DMA} の液晶膜の形成や、そのガス分離膜への活用法について探求し、原著論文や学会発表の形で成果発表を行う。

4. 参考文献

1. N. Ahmad, A. H. Chughtai, H. A. Younus, and F. Verpoort, *Coord. Chem. Rev.*, 2014, **280**, 1–27.
2. N. Hosono, M. Gochomori, R. Matsuda, H. Sato and S. Kitagawa, *J. Am. Chem. Soc.*, 2016, **138**, 6525–6531.
3. N. Hosono, K. Omoto and S. Kitagawa, *Chem. Commun.*, 2017, **53**, 8180–8183.