

# X線回折法を用いたハイブリッド型多孔性金属錯体の膜構造評価

古川修平 科学技術振興機構 ERATO 北川統合細孔プロジェクト グループリーダー  
京都大学 物質-細胞統合システム拠点 特任准教授  
〒600-8815 京都市下京区中堂寺栗田町93 京都市リサーチパーク 3号館

坂田修身 財団法人 高輝度光科学研究センター 主幹研究員  
〒679-5198 兵庫県佐用郡佐用町光都 1-1-1

**要旨** 有機物と金属イオンから自己集成的に構築される多孔性金属錯体 (PCPs) と呼ばれる新しい吸着材料を用いて、溶液からのエピタキシャル成長により「ハイブリッド型多孔性金属錯体」を創製し、放射光を用いた X 線回折実験により構造相関を決定することに成功した。結晶である PCPs の X 線回折法からのフィードバックによる新規材料設計戦略について説明する。

## 1. イントロダクション

多孔性材料とは、その内部に無数の微小な細孔をもつ材料のことであり、身近なところでは、脱臭などに使われている活性炭から、工業的にも触媒として広く用いられているゼオライトまで、我々の生活に深くかかわっている。その最も大きな特徴として、細孔構造のために見た目からは想像もつかないほどの大きな表面積を有している。たとえば、 $1\text{ cm}^3$  の立方体の表面積は  $6\text{ cm}^2$  であるが、この立方体に、 $1\text{ nm}$  おきに  $1\text{ nm} \times 1\text{ nm}$  の 1 次元の孔をくり抜いたものを考えてみると、その表面積は  $1000\text{ m}^2$  (テニスコート 4 面分) にも及ぶ (Fig. 1)。また、細孔のサイズが分子サイズ (ナノサイズ) 程度になってくると、細孔壁面からの分子間力が重なりあい、細孔内空間には、単一表面よりも深いポテンシャル場が形成される。そのような場にゲスト分子は強く引き込まれ、制限された空間にできるだけ安定に詰まろうとするため、通常では決して作らない特異的な集合構造を形成することが知られている。多孔性材料の機能は、この二つの特徴 (大きな表面積、深いポテンシャル)

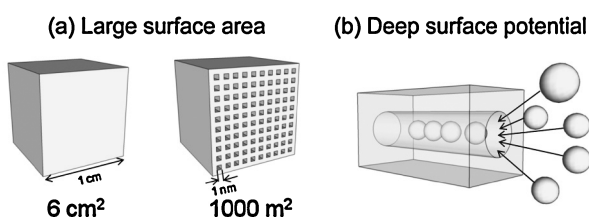


Fig. 1 Schematic illustration of pore surface area and surface potential.

シャル) に根ざしたものであり、これらをコントロールすること、すなわち、細孔の大きさ、細孔表面の化学的修飾を自在に制御することができれば、さらなる機能の向上が期待できる。

本トピックスで紹介する「多孔性金属錯体」(Porous Coordination Polymers, PCPs, もしくは Metal-Organic Frameworks, MOFs として知られている) は、金属イオンと、それを連結する有機分子 (架橋配位子という) によって構成される結晶性の固体であり、溶液中で構成要素間に配位結合や水素結合などの相互作用がはたらき、自己集成的に均一な骨格構造が組みあがる<sup>1)</sup>。また金属イオンの立体構造と、それらを連結する架橋配位子の形状およびサイズを適切に選択することによって、その骨格および細孔

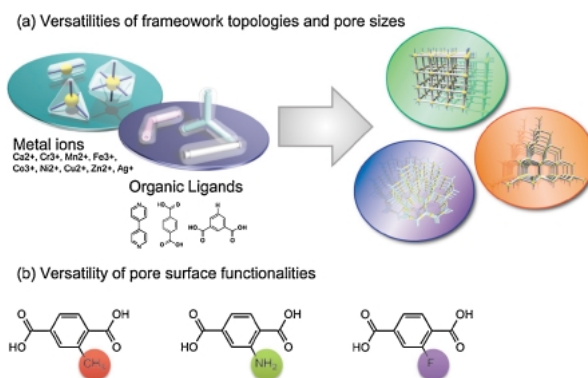


Fig. 2 Schematic illustration of (a) versatility of framework topologies and pore sizes and (b) versatility of pore surface functionalities of PCPs.

構造を自在に設計・構築することができる。さらには、架橋配位に様々な置換基を導入することによって細孔表面の状態を変化させることも可能である (Fig. 2)。このように PCPs は(1)合成のたやすさ、(2)構造設計性の高さ、(3)構造均一性の高さ、といったメリットを同時に備えており、1990年台後半以降、多孔性材料としての研究が飛躍的に行われ、現在では活性炭、ゼオライトに次ぐ第三多孔性材料として認識されるにいたっている。

## 2. ハイブリッド型多孔性金属錯体

構造設計性、構造均一性の高さという PCPs の大きな特徴を利用することで、活性炭やゼオライトを凌駕する機能が報告されている。その中でも、細孔のサイズ、細孔表面の化学修飾を最大限に利用することで、二酸化炭素の選択的大量吸蔵<sup>2)</sup>、アセチレンの選択的濃縮<sup>3)</sup>、架橋配位に導入されたアミド基及び金属クラスターの配位不飽和サイトを利用した触媒反応<sup>4)</sup>など、多孔性材料における数々のブレイクスルーがこの数年の間に起こり、PCPs に関する研究は年間2000報を超える論文が発表される一大領域へと発展している。

金属イオンと架橋配位子の組み合わせは無限に存在するため、これまで報告されている研究は、PCPs の新しい構造と、吸着、分離、触媒、など一つの機能を追求するものがほとんどである。それら機能を有するものを工場レベルで統合することにより、産業的な目的として利用することが可能になるためである。一方で、多孔性材料には、吸着剤、分離剤などの従来型の利用の他にも、内部空間を利用することで生体内などにも応用することが本質的には可能である<sup>5)</sup>。そのためには、いくつかの課題を克服する必要があるが、特に PCPs の結晶サイズ制御、生体適合性などが重要になってくる。

そのような目的のもとに、我々はハイブリッド型多孔性金属錯体 (ハイブリッド PCPs) という新しい概念を提案した<sup>6)</sup>。すなわち、一粒の結晶の中に複数種の多孔性金属錯体の構造を統合することで、その構造に応じた機能の統合をも行う (Fig. 3)。たとえば、大量吸蔵や触媒能を有する構造の周りに分離能を有する構造を統合することで選択的大量吸蔵、分子選択的触媒能を有するハイブリッド PCPs の創製が可能となる。これらの概念は、これまで工場レベルで行っている機能統合を結晶レベルで行うことから「単一結晶工場」という名前をつけている。しかしながら、一粒の結晶に様々な構造を統合することは容易ではない。そこで我々は PCPs が溶液中における自己集合化によって組み上がるという性質に注目し、液中におけるエピタキシャル結晶成長を用いて合成できるのではないかと考えた。PCPs の結晶表面の研究も皆無に等しい中で、構造のトポロジーと結晶のモルフォロジー・結晶表面構造の関係に着目し、金属イオンや架橋配位子の違う複数の構造を単

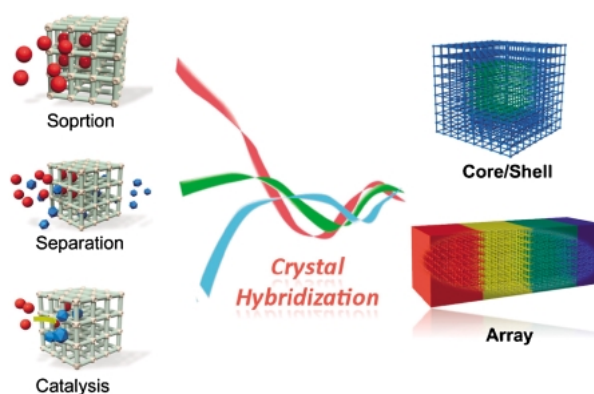


Fig. 3 Schematic illustration of crystal hybridization for multifunctional PCPs.

結晶レベルで統合する合成を行った。本トピックスでは、我々が合成することに成功したテトラゴナルフレームワークの系について報告し、特に放射光 X 線回折法を用いて明らかにした構造の相関関係について述べる。

## 3. テトラゴナルフレームワーク

ハイブリッド PCPs の基本構造としては、金属イオンと 2 種類の配位子により構築されるテトラゴナルフレームワークを用いた。Fig. 4 に示すように、2 つの金属イオンからなる錯体ダイマーが 2 つのカルボン酸部位をもつ架橋配位子 1 によって連結され、2 次元の正方格子を組上げる。さらに錯体ダイマーの上下に窒素含有アミン系配位子 (架橋配位子 2) が結合することで 2 次元正方格子が連結され、3 次元のジャングルジム型フレームワークを組上げる<sup>7)</sup>。フレームワークの表面構造に注目すると、6 面のうち 2 面は 2 つの架橋配位子 1 を辺としてもつ正方格子が、残りの 4 面は架橋配位子 1 と架橋配位子 2 からなる長方格子が存在しており、この構造をテトラゴナルフレームワークと呼んでいる。その特徴として、金属イオン、架橋配位子 1、架橋配位子 2 という 3 つのパラメータを変化させることで、格子サイズを変化可能であるという点であり、様々な種類の架橋配位子を用いることでその細孔機能を多彩に変えることができる。

本研究ではこのテトラゴナルフレームワークの結晶をコアとして (コア結晶)、その結晶表面上に金属イオンもしくは架橋配位子を変化させた別のテトラゴナルフレームワークをエピタキシャル成長させた (ここではシェル結晶と呼ぶ)。エピタキシャル成長させるにあたり最も重要な要素はコア結晶とシェル結晶の格子長の差であり、この差が 0 に近ければ近いほどエピタキシャル度が高くなると考えられる。このテトラゴナルフレームワークの優れた点は、カルボン酸部位を有する架橋配位子 1 において、ベンゼン環周りを化学修飾しても分子の長さ、すなわち格子長が変わらない点であり、様々な細孔表面を有するハイブ

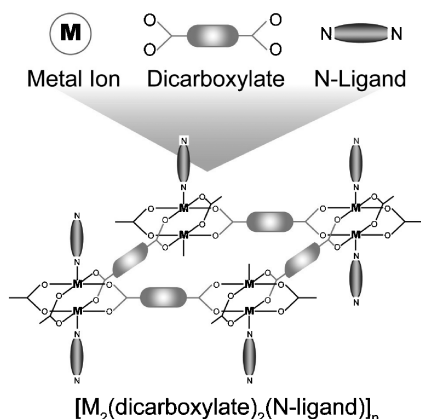


Fig. 4 Schematic illustration of tetragonal frameworks.

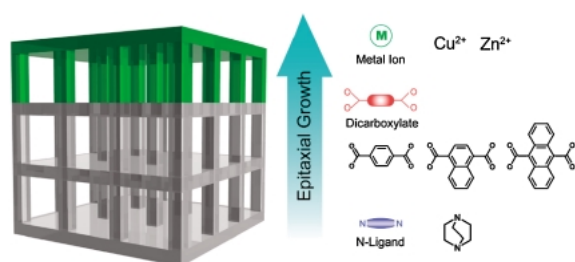


Fig. 5 Framework components for epitaxial growth.

リッド PCPs を合成可能である (Fig. 5)。本トピックスでは異種金属を有するハイブリッド PCPs の系について紹介する。

#### 4. 液中エピタキシャル成長による合成

コア結晶となるテトラゴナルフレームワークとして、亜鉛イオン、架橋配位子 1 としてナフタレンジカルボン酸 (ndc)、架橋配位子 2 としてジアザビシクロオクタン (dabco) からなる、 $[Zn_2(\text{ndc})_2(\text{dabco})]_n$  を用いた。合成は上記 3 つの分子をジメチルホルムアミド (DMF) 中で 120 度で反応させることにより、200 マイクロメートルの無色透明直方体結晶として得た<sup>8)</sup>。結晶構造はテトラゴナル、空間群  $P4/mmm$  であり、ndc と亜鉛イオンからなる正方格子がその単位胞の頂点において dabco を介して連結されテトラゴナルフレームワーク構造を有している。単結晶 X 線回折測定の結果、Fig. 6 に示すように直方体の 2 面は 2 つの ndc を辺とし亜鉛イオンが頂点をしめる正方格子の面である {001} 面が現れており、残りの 4 面は 1 つの ndc と 1 つの dabco を辺とし亜鉛イオンが頂点をしめる長方格子の面である {100} 面が現れていることがわかった。

このコア結晶の表面上に別の結晶 (シェル結晶) を成長させるため、さらなる反応を行った。まず、シェル結晶として別の金属イオンを有するハイブリッド PCPs の合成を

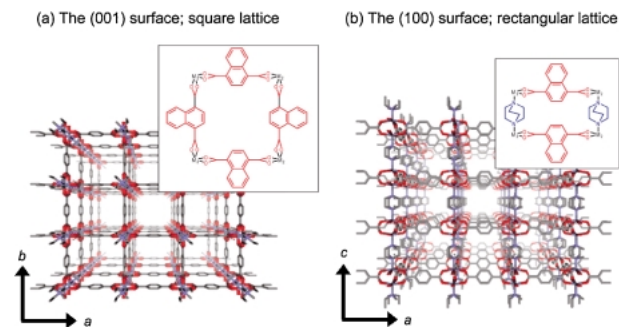
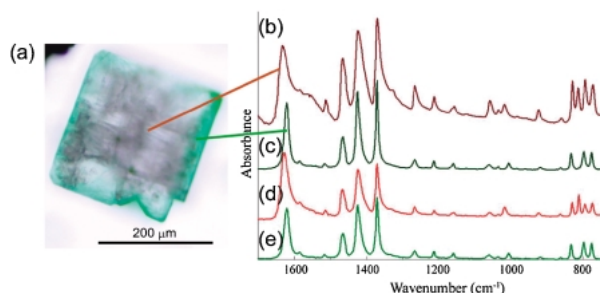


Fig. 6 Two distinct crystal surfaces of tetragonal frameworks; (a) the (001) surface and (b) the (100) surface.

Fig. 7 (a) Optical microscopic view of a hybridized crystal and microscopic infrared spectra of (b) colorless part and (c) greenish part of a hybridized crystal, (d) the powder crystals of  $[Zn_2(\text{ndc})_2(\text{dabco})]_n$ , and (e)  $[Cu_2(\text{ndc})_2(\text{dabco})]_n$ .

試みるため、架橋配位子はコア結晶と同じ ndc, dabco を有するが銅イオンによって組み上がるテトラゴナルフレームワークである  $[Cu_2(\text{ndc})_2(\text{dabco})]_n$  をシェル結晶として成長させることを試みた。合成は銅イオン、ndc, dabco の分子をトルエン/メタノールの 1 対 1 の溶媒に溶解し、コア結晶である  $[Zn_2(\text{ndc})_2(\text{dabco})]_n$  をその液中へ入れ、120 度で反応させた。その結果、薄緑色の直方体の結晶を得た。その結晶を真真中で切断し光学顕微鏡で観察したところ、200 マイクロメートルの無色透明の結晶の周りに 20 マイクロメートルほどの緑色の部位が存在していた (Fig. 7)。無色透明部位、緑色部位をそれぞれ顕微 IR 分光により測定したところ、無色透明部位は  $[Zn_2(\text{ndc})_2(\text{dabco})]_n$  に、緑色部位は  $[Cu_2(\text{ndc})_2(\text{dabco})]_n$  に帰属されるピークが観測されたことから、コア結晶である  $[Zn_2(\text{ndc})_2(\text{dabco})]_n$  の 6 面すべての結晶表面上にシェル結晶である  $[Cu_2(\text{ndc})_2(\text{dabco})]_n$  が成長していることが確認され、ハイブリッド PCP 結晶である  $[Cu_2(\text{ndc})_2(\text{dabco})]_n/[Zn_2(\text{ndc})_2(\text{dabco})]_n$  の合成に成功した。

#### 5. 放射光 X 線回折測定によるコア結晶とシェル結晶の構造相関解析

ハイブリッド PCP 結晶の構造相関解析を行うにあた

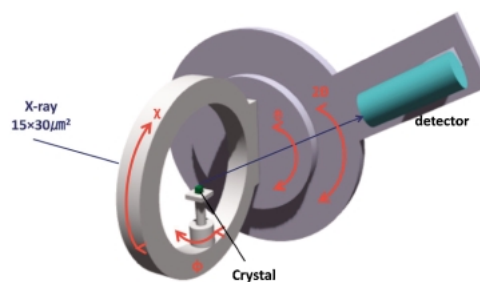
り、コア結晶、シェル結晶それぞれの結晶学的パラメータを得るために、それぞれ単結晶及び粉末 X 線回折測定により構造解析を行った。(空間群  $P4/mmm$ , コア結晶  $[\text{Zn}_2(\text{ndc})_2(\text{dabco})]_n$ :  $a = 10.921(1)$ ,  $c = 9.611(1)$  Å, シェル結晶  $[\text{Cu}_2(\text{ndc})_2(\text{dabco})]_n$ :  $a = 10.8190(3)$ ,  $c = 9.6348(6)$  Å)。それぞれは非常に似通った単位格子長を有しているが、特に  $a$  軸方向の長さが約  $0.1$  Å 程違っている。またシェル結晶の特性上、マイクロメートルサイズの単結晶の合成は報告されていないため、粉末 X 線回折測定からリートベルト解析法を用いて構造決定を行った。

今回合成したハイブリッド PCP 結晶は  $200$  マイクロメートルサイズの小さなものであり、実験室で利用可能な X 線回折装置を用いた構造解析は容易ではない。そこで、SPring-8 のビームライン BL13XU を用いてコア結晶とシェル結晶の構造相関を解析した。1 辺が  $200$  ミクロンのバルク結晶からの X 線回折は特段新しいことはないと思われる読者もいると思うので、試料が表面や薄膜の場合にはバルクの X 線回折測定にはない測定の特殊性を記す。研究の目的は、ヘテロ界面においてシェル結晶がコア結晶に対してエピタキシャル成長しているかどうかを調べることである。そのためには、試料の側面に当てずに表面にだけ照射する必要があること、さらに、その表面に対する入射 X 線、回折 X 線の角度を精密に制御する必要があった。今回の報告はたまたま縦横  $30$  ミクロンの大きさの入射ビームで用が足りたが、必要に応じて 2 次元集光光学系を用い、ミクロンサイズの入射ビームも普通に用いている。入射 X 線のエネルギーは  $12.4$  keV を用いた。光学顕微鏡を用いてハイブリッド PCP 結晶を慎重にガラス基板の上に固定し、4 軸回折計を用いて測定を行った (Fig. 8)。

まず、結晶がどのような配向で基板に固定されたのかを確認するため、試料表面を水平面に平行な角度位置から  $\theta$ - $2\theta$  スキャンを行ったところ、( $h00$ ) 面からの回折のみが観測されたので、このハイブリッド PCP 結晶は  $a$  軸上向きに成長していることが明らかになった。次に、 $110$  ブラッグ点近傍で  $a$  軸周りに試料を回転させながらスキャンを行った。 $180^\circ$  間隔で 2 個のピークを記録したことから (Fig. 9), シェル結晶が多結晶や配向結晶の可能性は排除できた。シェル結晶がアモルファスである可能性も現時点では残るが、後述するようにコア結晶とは分離された回折ピークが観測されたことから、シェル結晶は単結晶と考えた。シェル結晶はコア結晶をテンプレートとしてエピタキシャル成長し、単結晶として成長していること予想した (Fig. 10)。シェル結晶である  $[\text{Cu}_2(\text{ndc})_2(\text{dabco})]_n$  はこれまでバルク合成においては粉末結晶としてしか合成されていなかったが、ここでは単結晶として成長している可能性が高い。その理由として、似通った骨格を持つコア結晶を基板として用いたためであると考えられる。

次に、別の結晶を上記と同様の条件で基板に固定し、試料表面を水平面に平行な角度位置から  $\theta$ - $2\theta$  スキャンを行

(a) The configuration of four-circle diffractometer



(b) The configuration of a hybrid crystal mounted on a substrate

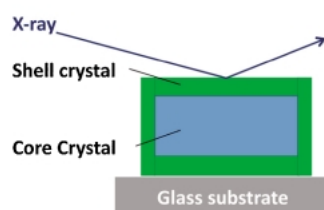


Fig. 8 (a) Schematic illustration of four-circle diffractometer at BL13XU, SPring-8. (b) The configuration of the crystal mounted on a substrate.

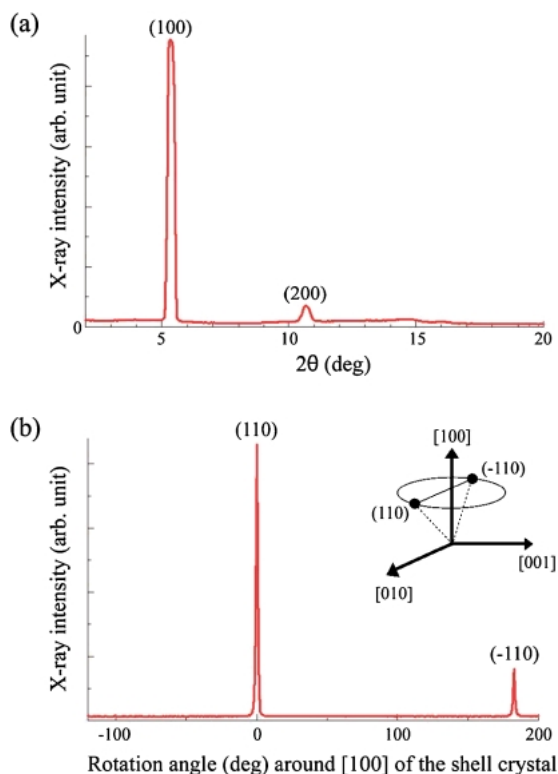


Fig. 9 (a) The  $\theta$ - $2\theta$  scan of the hybrid crystal at the initial position along the  $a$  axis. (b) The  $\phi$  scan around the  $[100]$  direction. Offset: the reciprocal lattice space.

った。(00 $l$ ) 面からの回折のみが観測されるよう、試料を何度か付けなおした。つまり、ハイブリッド PCP 結晶が基板に対して  $c$  軸上向きに成長している面を次に調べた。

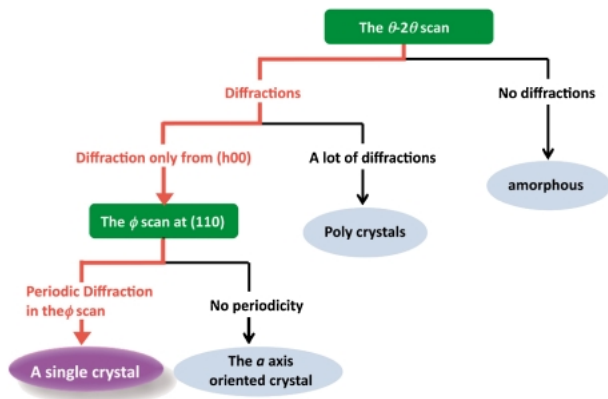


Fig. 10 Chart to assign the shell crystal configuration on the core crystal.

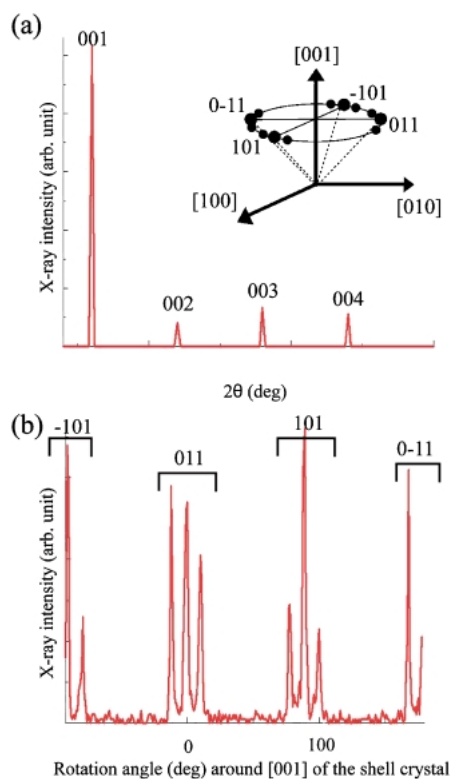


Fig. 11 (a) The  $\theta$ - $2\theta$  scan of the hybrid crystal at the initial position along the  $c$  axis. Offset: the reciprocal lattice space. (b) The  $\phi$  scan around the  $[001]$  direction.

ここでも同様に101ブラッグ点近傍で、 $c$ 軸周りに試料を回転させながらスキャンを行ったところ、 $a$ 軸上向きとは全く異なったトリプレットピークが90度周期で観測された (Fig. 11)。

テトラゴナルフレームワーク結晶表面における格子について考察すると、 $a$ 軸上向き、すなわち長方格子からなる(100)面の場合には、等価な110と1-10の回折が180°周期で観測され、他方 $c$ 軸上向き、すなわち結晶表面が正方格子からなる(001)面の場合には、等価な011, 101, 0-11, -

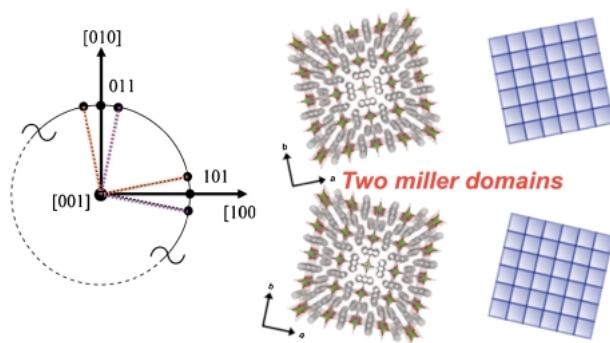


Fig. 12 Two miller domains of the shell crystals.

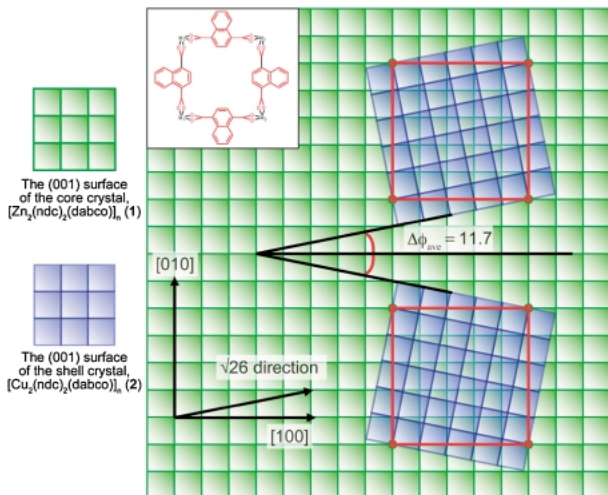
101の回折が90度周期で観測された。しかしながら、そのピークはトリプレットへと分裂していた。

このトリプレットピークの角度位置を精密化したところ、トリプレットピークの両側の2つのピークの $2\theta$ は、 $2\theta = 8.1864$ - $8.1997$ の範囲であり、中心のピークは、 $2\theta = 8.1136$ - $8.1170$ であった。トリプレットピークの両側のピークは格子の短いシェル結晶からの回折、また中心のピークは格子の長いコア結晶からの寄与であると結論した。

中心のピークと両側のピークの角度差 ( $\Delta\phi$ ) は、シェル結晶がコア結晶に対して傾いて成長している角度であると考えられる。すなわち、(001)面においてシェル結晶とコア結晶が回転していることを意味する。101ブラッグ点においては  $\Delta\phi = 11.5 \pm 0.1$  であり、011ブラッグ点においては  $\Delta\phi = 11.7 \pm 0.6$  であるので、シェル結晶はコア結晶に対して  $11.6^\circ$  傾いて成長していると説明できる。同様の角度差を持った回折が中心のピークに対して両側に2つ観測されていることから、左右両方に約  $11.6^\circ$  回転した結晶ドメインが成長していることが示唆された (Fig. 12)。

この角度差は一般的な正方格子における、格子方向と  $\sqrt{26}$  方向の角度差 ( $\Delta\phi = 11.3$ ) に非常に一致を示す (Fig. 13)。正方格子である(001)面においては、コア結晶 ( $a = 10.921(1) \text{ \AA}$ ) とシェル結晶 ( $a = 10.8190(3) \text{ \AA}$ ) の格子長の違いが顕著になるため、シェル結晶がコア結晶上にエピタキシャル成長するためには長さを合わせる必要がある。そこでシェル結晶はコア結晶に対して約  $11.6^\circ$  回転し、シェル結晶の  $(\sqrt{26} \times \sqrt{26})$  構造をコア結晶の  $(5 \times 5)$  構造に一致して成長することで格子長の違いを緩和していると考えた。このような回転エピタキシャル成長は(001)面で観測され、(100)面の場合には観測されなかった。(100)面は  $a$ 軸と  $c$ 軸からなる長方格子であり、 $a$ 軸はシェル結晶の方が短い  $c$ 軸は長い (コア結晶:  $c = 9.611(1) \text{ \AA}$ , シェル結晶:  $c = 9.6348(6) \text{ \AA}$ )、格子サイズの違いがそれほど大きくないためであると考えられる。

今回観測された回転エピタキシャル成長は、多孔性金属錯体の材料化学的視点からみても非常に興味深い。コア結晶とシェル結晶の界面構造は未だ明らかになってはいないが、面内における回転により界面付近で細孔サイズが減少



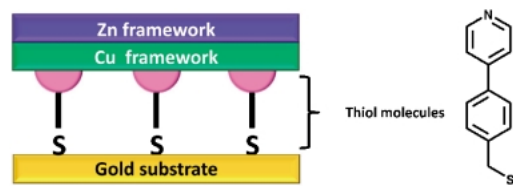
**Fig. 13** Schematic model of the structural relationship between the core lattice and the shell lattice on the (001) surface. The red lines indicate the commensurate lattice between the core lattice and the shell lattice; the (5×5) structure of the core crystal or the ( $\sqrt{26} \times \sqrt{26}$ ) structure of the shell.

していることは **Fig. 13** から容易に想像がつく。この「ふるい」のような構造を用いて、実際に分子サイズの違いによるゲスト分子の選択的吸着が可能になるかもしれない。すなわち、コア結晶、シェル結晶の細孔サイズは同じであっても、結晶界面において分子選択性という機能を生み出すことに他ならず、ハイブリッド化することにより初めて現れる機能である。第2節でも述べたように、我々の研究目的は様々な機能を結晶一粒に統合することであり、その界面構造に起因して現れる新たな機能は多重機能化の観点からも有用である。

本研究は、溶液からのエピタキシャル成長によるハイブリッド結晶に対し、世界で初めて構造を評価した例である。特に、近年注目を集めている多孔性金属錯体のハイブリッド結晶の作製に成功し、さらに、そのエピタキシャル構造を評価できた意義は大きく、吸着機能評価も含めて今後の発展が期待される。

## 6. まとめと将来展望

今回、放射光 X 線回折測定により、新しい材料であるハイブリッド型多孔性金属錯体の構造を評価した。従来の非常に「硬い」無機物ではなく、金属錯体という非常に「柔らかい」系においても放射光 X 線回折測定による薄膜構造解析が可能であることを示すことができた。化学的手法による溶液からの分子性結晶成長においては、今回の系のように非常に小さい結晶のみが成長することがほとんどであり、200マイクロメートルサイズの結晶に対してもその表面を意識してピンポイントで X 線ビームを当て薄膜構造を評価できることを示した意義は大きいと考えられる。多孔性金属錯体のみならず分子性結晶には様々な機能



**Fig. 14** Schematic illustration of the hybrid crystal directly grown on the substrate.

を有しているものが多く存在し、同様の実験を行うことで新しい材料開発の展開が期待される。

我々のハイブリッド型多孔性金属錯体においても、さらなる展開が可能になるであろう。まず、ハイブリッド型多孔性金属錯体の機能評価を行うためには、基板上から徐々に成長させ薄膜化し、その膜厚制御を行う必要がある (**Fig. 14**)。現在、溶液からの段階的な多孔性金属錯体の成長に関する研究を行っており、その構造解析は微小角 X 線回折測定を行うことで可能になると考えられる。また回折計におけるサンプル周りの雰囲気制御することで、分子の吸着状態に伴う構造変化を in-situ で行うことも可能になるだろう。多孔性金属錯体の薄膜化、ハイブリッド化による多重機能化に関する研究は始まったばかりであり、機能評価と放射光 X 線回折測定を用いて機能と構造の相関を明らかにすることにより、新しい吸着材料の創製につながると信じている。

最後に本研究は北川進教授 (京都大学物質-細胞統合システム拠点) がプロジェクトリーダーを務める「ERATO 北川統合細孔プロジェクト」で行われたものであり、平井健二氏 (京都大学工学研究科・修士課程) が様々な条件を最適化しハイブリッド型多孔性金属錯体の合成に成功した結果生まれた成果であることを述べておく。また、中川啓史、高嶋洋平 (京都大学工学研究科)、近藤美欧、鶴岡孝章、松田亮太郎 (ERATO 北川プロジェクト) 各氏との共同研究である。

## 参考文献

- 1) S. Kitagawa, R. Kitaura and S. I. Noro: *Angew. Chem. Int. Ed.* **43**, 2334 (2004); O. M. Yaghi, M. O'Keeffe, N. W. Ockwig, H. K. Chae, M. Eddaoudi and J. Kim: *Nature* **423**, 705 (2003); G. Férey, C. Mellot-Draznieks, C. Serre and F. Millange: *Acc. Chem. Res.* **38**, 217 (2005); R. E. Morris and P. S. Wheatley: *Angew. Chem. Int. Ed.* **47**, 4966 (2008); M. Dincă and J. R. Long: *Angew. Chem. Int. Ed.* **47**, 6766 (2008).
- 2) R. Banerjee, A. Phan, B. Wang, C. Knobler, H. Furukawa, M. O'Keeffe and O. M. Yaghi: *Science* **319**, 939 (2008); B. Wang, A. P. Côté, H. Furukawa, M. O'Keeffe and O. M. Yaghi: *Nature* **453**, 207 (2008).
- 3) R. Matsuda, R. Kitaura, S. Kitagawa, Y. Kubota, R. V. Belosludov, T. C. Kobayashi, H. Sakamoto, T. Chiba, M. Takata, Y. Kawazoe and Y. Mita: *Nature* **436**, 238 (2005).
- 4) J. Hasegawa, S. Horike, R. Matsuda, S. Furukawa, K. Mochizuki, Y. Kinoshita and S. Kitagawa: *J. Am. Chem. Soc.*

- 129, 2607 (2007); S. Horike, M. Dincă, K. Tamaki and J. R. Long: J. Am. Chem. Soc. **130**, 5854 (2008).
- 5) B. Xiao, P. S. Wheatley, X. Zhao, A. J. Fletcher, S. Fox, A. G. Rossi, I. L. Megson, S. Bordiga, L. Regli, K. M. Thomas and R. Morris: J. Am. Chem. Soc. **129**, 1203 (2007); P. Horcajada, C. Serre, G. Maurin, N. A. Ramsahye, F. Balas, M. Vallet-Regí, M. Sebban, F. Taulelle and G. Férey: J. Am. Chem. Soc. **130**, 6774 (2008).
- 6) S. Furukawa, K. Hirai, K. Nakagawa, Y. Takashima, R. Matsuda, T. Tsuruoka, M. Kondo, R. Haruki, D. Tanaka, H. Sakamoto, S. Shimomura, O. Sakata and S. Kitagawa: Angew. Chem. Int. Ed. **48**, 1766 (2009).
- 7) K. Seki and W. Mori: J. Phys. Chem. B **106**, 1380 (2002); D. N. Dybtsev, H. Chun and K. Kim: Angew. Chem. Int. Ed. **43**, 5033 (2004); R. Kitaura, F. Iwahori, R. Matsuda, S. Kitagawa, Y. Kubota, M. Takata and T. C. Kobayashi: Inorg. Chem. **43**, 6522 (2004).
- 8) H. Chun, D. N. Dybtsev, H. Kim and K. Kim: Chem. Eur. J. **11**, 3521 (2005).

## ● 著者紹介 ●

**古川修平**

京都大学 物質-細胞統合システム拠点  
・特任准教授

E-mail: shuhei.furukawa@kip.jst.go.jp

専門：錯体化学

**【略歴】**

2005年3月京都大学工学研究科博士課程修了，2005年4月カトリック大学ルーベン（ベルギー）博士研究員（日本学術振興会特別研究員・海外特別研究員），2007年4月京都大学工学研究科特任助教，2008年1月ERATO北川統合細孔プロジェクト融合細孔グループリーダー（現職），2008年4月京都大学物質-細胞システム拠点特任准教授（現職）。

**坂田修身**

財団法人 高輝度光科学研究センター・  
主幹研究員

E-mail: o-sakata@spring8.or.jp

専門：表界面・薄膜・ナノ構造 X線解析，X線回折

**【略歴】**

1989年～1998年 東京工業大学工業材料研究所（後に，応用セラミックス研究所）材料構造解析部門助手。1998年～2000年 Northwestern 大学 Department of Materials Science and Engineering の Research Associate。2000年6月から，財高輝度光科学研究センター。現在，表面構造チームリーダー，主幹研究員。

## Structural evaluation of Hybridized Porous Coordination Framework by Synchrotron X-ray Diffraction Analysis

**Shuhei FURUKAWA** ERATO Kitagawa Integrated Pores Project, Japan Science and Technology Agency (JST) Institute for Integrated Cell-Material Sciences, Kyoto University Kyoto Research Park Bldg #3, Shimogyo-ku, Kyoto 600-8815, Japan

**Osami SKATA** Japan Synchrotron Radiation Research Institute/Spring-8 (JASRI) Kouto, Sayo, Hyogo 679-5198, Japan

**Abstract** Hybridized porous coordination polymer (PCP) crystals are fabricated at the single-crystal level by epitaxial growth in solution. Synchrotron X-ray diffraction measurements unveiled the structural relationship between two hybridized crystals, where the strategic choices of molecular building blocks are of significant to control the growth direction and the lateral rotation at crystal interfaces.