

金属錯体を用いたナノメートルスケールの階層的構造構築

Hierarchical structural fabrications based on transition-metal complexes in the nanometer scale

大坪 主弥^{1,2}, 北川 宏²

¹京都大学 大学院理学研究科 化学専攻

K. Otsubo¹ and H. Kitagawa¹

¹Division of Chemistry, Graduate School of Science, Kyoto University

Nanomaterials based on the coordination chemistry are made from bottom-up assembly of metal ions and organic ligands. These materials provide high degrees of structural designability and tunability derived from substitutions of structural components. Here we describe the successful fabrications, structural characterizations, and physical properties of porous metal-organic nanotubular assembly and three-dimensional crystalline-oriented porous coordination polymer nanofilm on the metal substrate.

1. はじめに

物質の内部に無数の細孔を有する多孔性材料は、その細孔内に分子を取り込み吸着する性質を持つことで注目され、盛んに研究が行われている。多孔性物質は、内部に有する細孔の大きさにより、マクロ孔(> 50 nm)、メソ孔(2~50 nm)、ミクロ孔(< 2 nm)に分類される。近年、従来の活性炭やゼオライトに次ぐ新しい多孔性材料として、多孔性配位高分子(PCP: Porous Coordination Polymer)や金属-有機構造体(MOF: Metal-Organic Framework)と呼ばれる多孔性の金属錯体に注目が集まり、爆発的に大きな研究領域を形成している[1-3]。金属イオンと有機配位子の自己集合により生成するこれらの材料は、従来の多孔性材料と比較して高い空隙率や結晶性を有していること、さらには設計性や物質群としての多様性にも優れていることで、細孔のサイズ、三次元的な形状や性質を構成要素の置換によりコントロールすることが出来るということが大きな特徴である。本研究ノートでは、金属錯体を基盤として組み上げた多孔性のナノチューブや、三次元構造を持つ多孔性配位高分子ナノ薄膜に焦点を当て、その構築から特性について紹介する。

2. 四角柱型金属錯体ナノチューブ

カーボンナノチューブ[4]は多孔性材料の中でも最も有名な例の一つである。カーボンナノチューブは内部に分子を取り込む性質だけではなく、チューブの巻き方に依存した電気伝導性の変化や、その高い耐久性から、エレクトロニクスなどの機能性材料への応用が期待されている物質である。その一方で、カーボンナノチューブの合成にはアーク放電、レーザーアブレーション、そして化学的気相成長法(CVD)等を用いる必要があり、チューブのサイズや形状、そして物性を精密に制御し作製することが困難である。このような背景から、本研究では、新しいナノチューブの作製法として金属錯体を構成要素として用いたボトムアップ法に着目した[5]。合成法は極めてシンプルであり、四角形型の錯体のヨウ素(I₂)を用いた酸化反応により、四角形錯体をポリマー化する方法である。基本となる金属錯

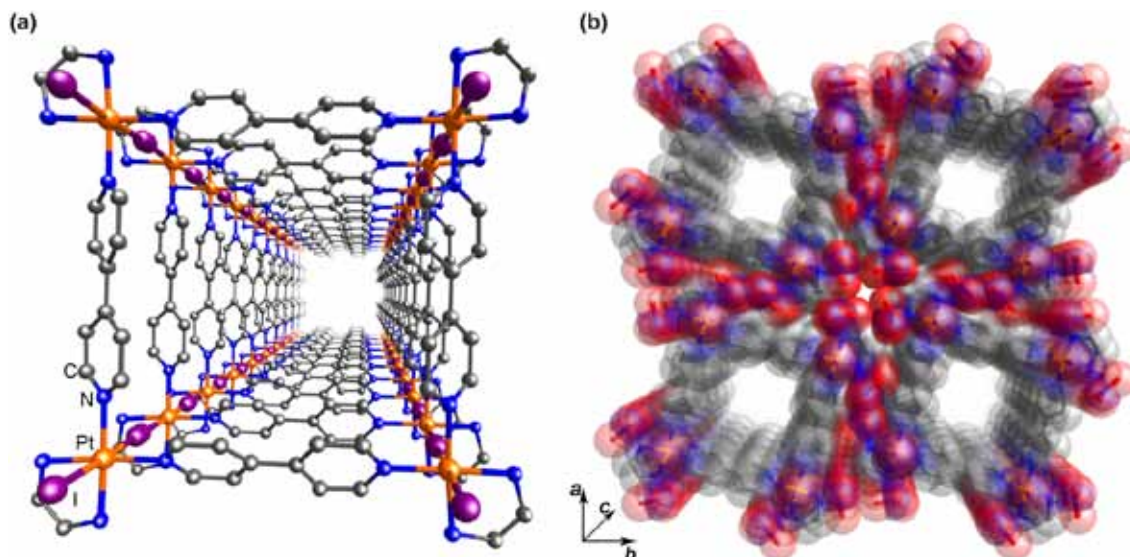


図 1 (a) 単結晶 X 線結晶構造解析により得られた錯体 **1** ($[\text{Pt}(\text{en})(\text{bpy})\text{I}]_4(\text{NO}_3)_8 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$) の結晶構造 (NO_3^- イオン, H_2O 分子は省略) (b) 結晶構造中にみられる錯体 **1** の細孔構造 (H_2O 分子は省略)

体として Pt イオンと 4,4'-ビピリジン (bpy), エチレンジアミン(en)から構成される正方形の Pt 錯体 $[\text{Pt}(\text{en})(\text{bpy})_4(\text{NO}_3)_8 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ [6]を用いた. この錯体と I_2 を室温で 4 週間反応させることにより, 目的物 $[\text{Pt}(\text{en})(\text{bpy})\text{I}]_4(\text{NO}_3)_8 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ (**1**) の単結晶を得た. 単結晶 X 線結晶構造解析の結果, 正方形錯体の各 Pt イオンがヨウ化物イオン (I^-) により架橋され MX-chain 型 [7-11] と呼ばれる一次元の共有結合鎖を形成し, 四本の MX-chain が bpy により束ねられた明瞭な四角柱型のナノチューブを形成していることが確認された (図 1a). 各種の光学測定の結果から, チューブ内の一本の MX-chain 内においては二価, 四価の Pt イオンが交互に配列した混合原子価の電荷密度波 (CDW: Charge-Density-Wave, ...Pt²⁺...I-Pt⁴⁺-I...) 状態が実現している. 三次元的には, 図 1b に示すように各ナノチューブが束ねられたようなバンドル状の結晶構造を有していることが確認できる. また, チューブ内部には $5.9\text{\AA} \times 5.9\text{\AA}$ の一次元の細孔が存在している. なお, ナノチューブの周りにはカウンターイオンとなる硝酸イオン (NO_3^-) が取り囲んでおり, チューブ内, 及びチューブ間の間隙に存在する H_2O と水素結合ネットワークを形成することで構造を安定化させていると推測される.

3. 金属錯体ナノチューブの吸着特性

得られた **1** は, 内空間 (細孔) を持ったナノチューブであることが確認されたので, 次に分子の吸着特性について検討した. そこで, 合成時に取り込まれている H_2O を真空乾燥し取り除いた状態の錯体 **1a** に対して, H_2O , メタノール (MeOH), エタノール (EtOH), 及び窒素 (N_2) の蒸気を用いたガス分子の吸着組成等温線測定を行った. 図 2a に得られた吸着組成等温線を示す. H_2O , MeOH, EtOH については蒸気圧の増加とともに顕著な吸着特性を示し, **1a** の単位組成 $[\text{Pt}(\text{en})(\text{bpy})\text{I}]_4(\text{NO}_3)_8$ 当たりそれぞれ最大で 16, 10, 7 分子吸着したのに対し, N_2 に対しては吸着を示さなかった. この選択的な吸着特性について調べるために, 放射光を用いた粉末 X 線回折 (XRPD) 測定を行った (図 2b). 真空乾燥し H_2O を取り除くことにより, 顕著な X 線回折パターンブロードニングが見られたことから, 結晶の長距離秩序が消失していることが分かる. この長周期秩序の消失の原因については, 赤外吸収スペクトル, X 線吸収微細構造測定の結果からチューブの骨格構造は壊れておらず大きな変化がないことから, 合成時に取り込まれている H_2O が取り除かれ水素結合ネットワークが寸断されたことによる

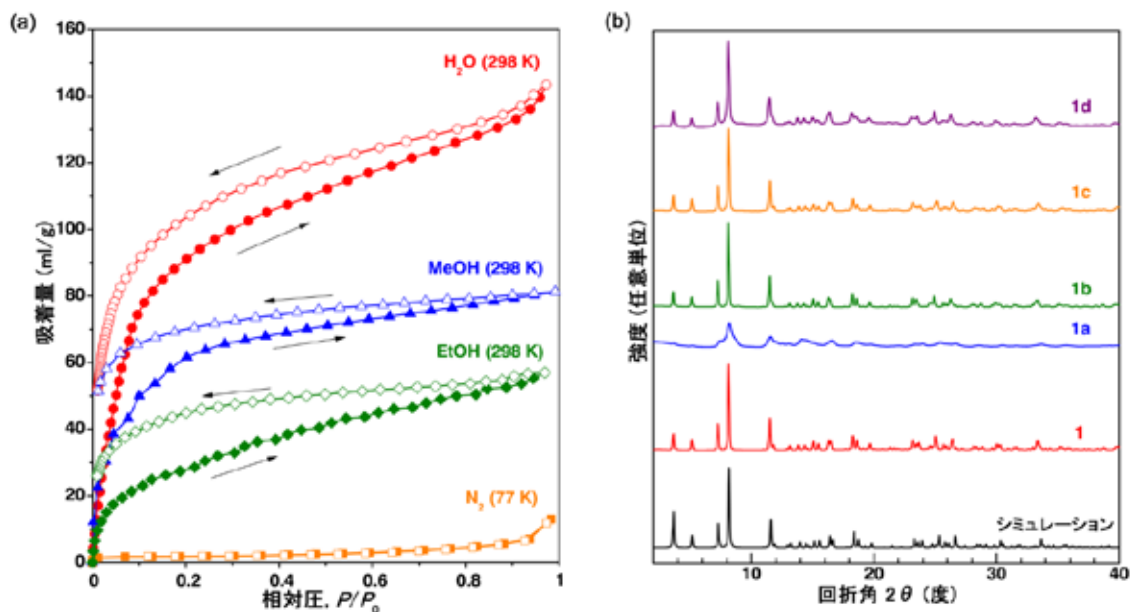


図2 (a) H₂O, MeOH, EtOH, N₂に対する錯体 **1a** の吸脱着組成等温線 (b) 放射光を用いた錯体 **1**~**1d** の XRPD パターン ($\lambda = 1.203 \text{ \AA}$, 一番下は結晶構造解析から得られたシミュレーションパターン)

ものと考えられる。しかし, **1a** に H₂O, MeOH, EtOH の蒸気をさらすことにより, 合成直後の **1** と同様の回折パターンへと変化した (**1b**, **1c**, **1d**)。 **1** の結晶構造解析の結果から, NO₃⁻と取り込まれた H₂O の間に水素結合ネットワークが形成されていることから, このナノチューブは水素結合ネットワークの構築を伴って吸着質を取り込んでおり, H₂O や OH 基を有するアルコール分子は NO₃⁻と水素結合を形成し吸着できるが, N₂は水素結合を形成し得ないため吸着されないものと考えられる。

4. 金属錯体ナノチューブの電子状態

次に **1** がどのような電子状態にあるのかを検討した。1.で述べたようにナノチューブを構成する一本の MX-chain は混合原子価の CDW(...Pt²⁺...I-Pt⁴⁺-I...)状態にあるが, 束ねられた四本の鎖内や結晶内でどのような配列をとるのかは興味深い。北大の山本らによる理論計算から, 今回のようなナノチューブ型の四本鎖型の MX 錯体では図 3a に示すように特徴的な四種類の電荷配列(A-D タイプ)が潜在的に出現することが指摘されている[5,12]。いずれも CDW 状態を基本として隣接する四本の鎖間で電荷が秩序化する従来の化合物には見られない特徴的な電子状態である。図 3b に **1** の単結晶光学伝導度スペクトルを示す。1 eV 付近に特徴的なダブルピーク型の吸収帯(図中の Peak 1 及び 2)が観測された。この吸収帯は, MX-chain 錯体の先行研究から Pt 二価から Pt 四価への原子価間電荷移動 (Inter-Valence Charge-Transfer: IVCT) 吸収帯に帰属できる。しかし, このような明瞭なダブルピーク型の IVCT 吸収帯はこれまでに報告例がなく, **1** が新しい電子状態を有していることが強く期待された。図 4a に **1** の 100 K における X 線振動写真を示す。MX 鎖方向に対応する c*軸方向にブラッグ点の間に線状の弱い回折線(散漫散乱)が観測されている。この散漫散乱はちょうど c 軸の二倍周期位置に観測されていることから, ...Pt²⁺...I-Pt⁴⁺-I...を繰り返し周期とする CDW の二倍周期電荷秩序に由来し, 架橋ハロゲンの位置が三次元的に(長周期の)秩序化をしておらず, 短距離で秩序化していることを示している。

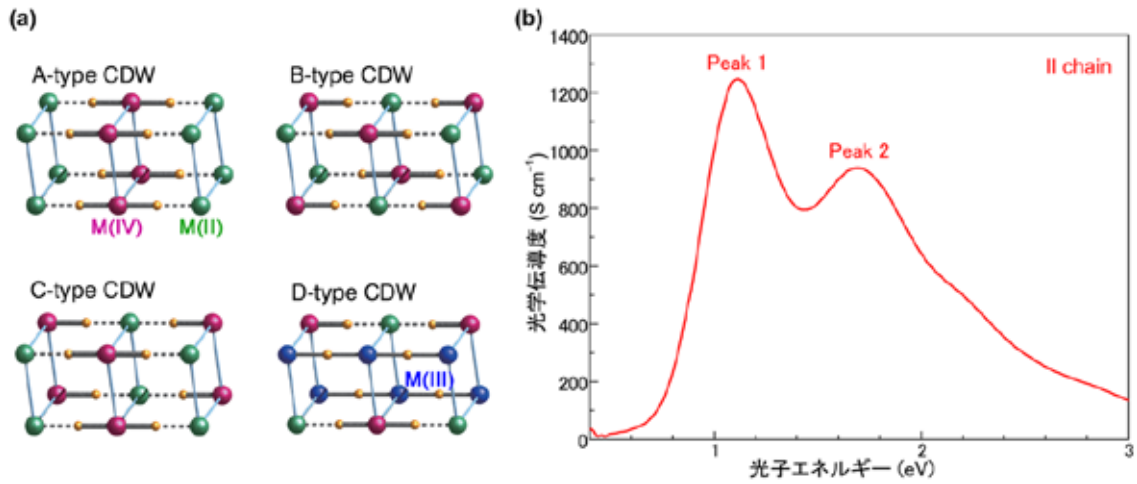


図3 (a) 理論計算により出現が予想された電荷配列 (b) 単結晶試料を用いた**錯体1**の光学伝導度スペクトル

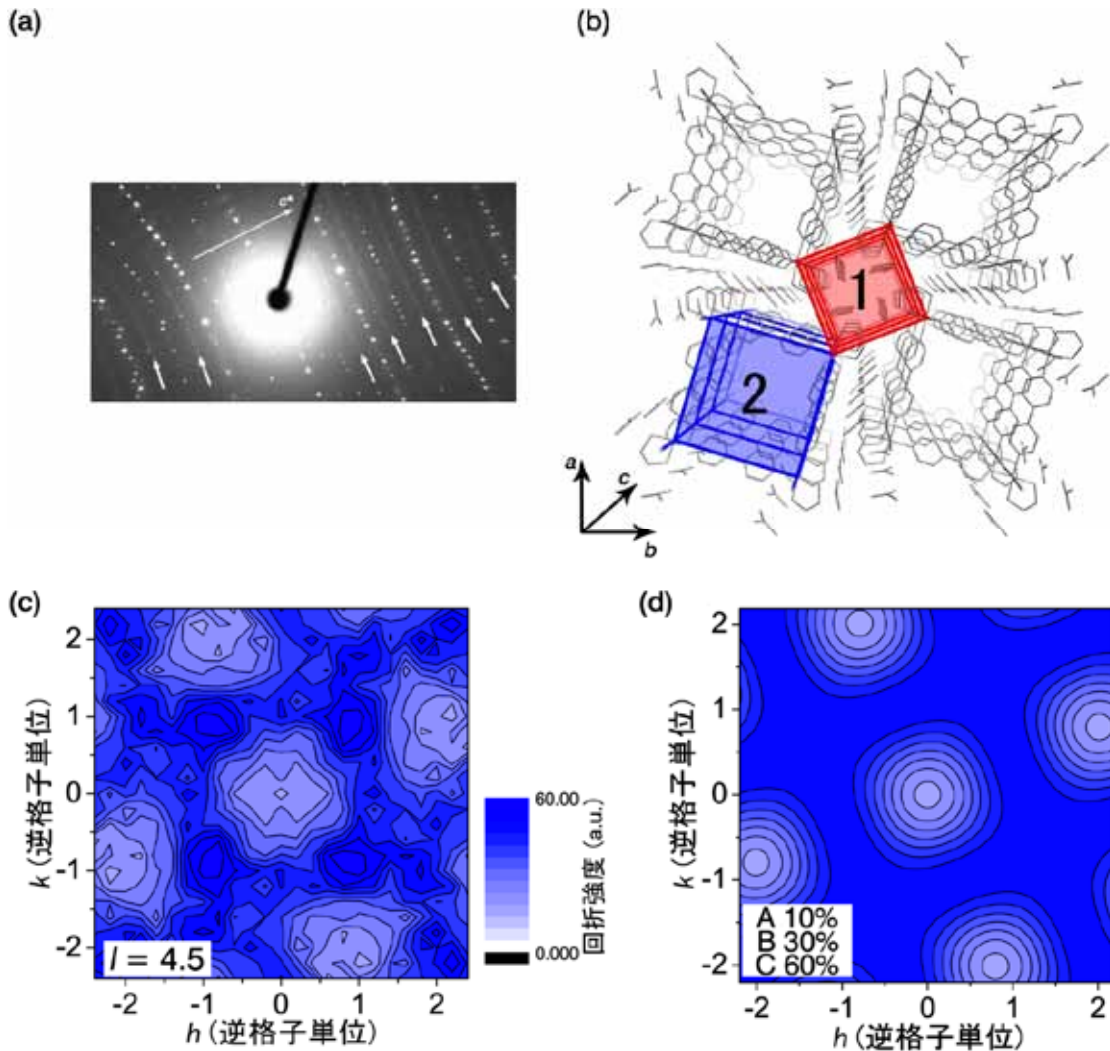


図4 (a) 100 Kにおける**錯体1**のX線振動写真(小矢印は散漫散乱を示す。)(b) **錯体1**の結晶構造中における隣接する四本鎖の組の模式図(最近接はチューブ間の四本組(図中①の領域)、一次元鎖間距離は約 8.7 Å)であり、チューブ内は第二近接の四本組(図中②の領域、一次元鎖間距離は約 11.2 Å)となっている。(c) 実測の hk 面内 ($l = 4.5$)における**錯体1**の散漫散乱の強度分布。(d) 図4aの各モデルに対する計算から求められる散漫散乱の強度分布。

その秩序化の様子について、チューブの断面方向(MX 鎖に垂直方向の ab 面内)の散漫散乱の強度分布を測定することで検討を行った。結晶構造内で隣接し相互作用する可能性のある四本鎖の組としては図 4b に示すようにチューブ内(青部分)とチューブ間(赤部分)の二種類ある。図 4c に得られた ($hk4.5$)における散漫散乱の強度分布を示している。このように hk 面内には特徴的な強弱を伴った強度分布が観測できることから、隣接する MX 鎖間に何らかの短距離の相互作用(電荷秩序)があることが示唆される。そこで、図 3 に示した各電子状態についてのモデル計算[5,13]から得られる強度分布と実験で得られた強度分布を比較したところ、最も隣接しているチューブ間(図 4b)での B タイプと C タイプの混合型を仮定した場合のモデル計算と非常に良く一致し(図 4d)、結晶内において最近接のチューブ間の四本鎖間で B タイプと C タイプの CDW 状態が弱いながらも短距離で揺らぎながら実現していることが示唆された。なお、ハートリー・フォック(HF)法、配置間相互作用(CI)法を用いた理論計算からも B タイプと C タイプの混合を仮定して光学伝導度スペクトルの吸収帯の特徴を再現できる結果が得られている。

5. 金属基板上における結晶配向性配位高分子ナノ薄膜の作製

はじめに述べたように PCP は高い空隙率、結晶性が特長であり、設計性や物質群としての多様性に優れ、構成要素の置換による細孔のサイズや形状、細孔壁の親水性・疎水性の制御が可能である。近年、 CO_2 を選択的に高効率で吸着する多孔性錯体が数多く報告され、脱着時のエネルギーが小さいことから、炭酸ガス除去材料として盛んに研究が行われている。さらに、多孔性材料を用いた膜分離プロセスは、蒸留法などに比べて省エネルギーな分離法であることから、カーボン膜やシリカ膜、ゼオライト膜などが熱分解法、CVD 法や水熱合成法により作製されている。この点から、PCP を薄膜化し応用化に繋げる技術が注目されている[14-16]。しかし、PCP を薄膜化し応用するには、素機能の集積化や細孔を効率的に利用する観点から、ナノサイズで一層ごとに精密に膜厚、成長方向を制御し組み上げる技術が必要となる。初期に報告された PCP ナノ薄膜の構築は、基板を構成要素となる金属イオンと配位子の溶液に単純に浸漬させるだけの手法であり、この手法で得られる薄膜は多結晶状態であるため、成長サイズや成長方向を制御することは不可能であった[17]。このような背景から、PCP ナノ薄膜の逐次的成長だけでなく、成長方向も制御することができる手法として、いくつかの手法が近年報告されている。その一つが Layer-by-Layer (LbL)法であり、目的の PCP を組み上げる際のアンカーの役割を果たす有機分子の自己組織化単分子膜(Self-Assembled Monolayer, SAM)をあらかじめ金属基板上に構築しておき、次に、構成要素となる金属イオン、有機配位子の溶液に順番に浸漬することで基板上に導入し組み上げていく方法である[18,19]。LbL 法はナノ薄膜の成長速度や成長方向(結晶配向性)をコントロールできるだけでなく、膜成長の様子を分光学的な手法でモニターできることが大きな特徴である。最近我々は、新しい結晶配向性の PCP ナノ薄膜の作製手法として、二次元ネットワーク構造を形成するのに優

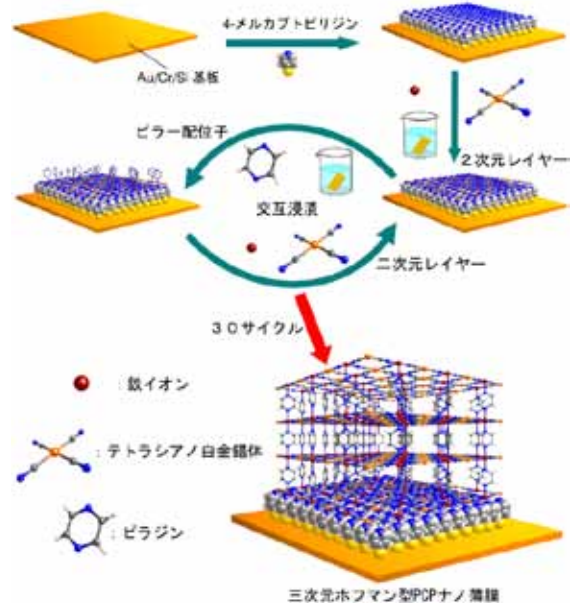


図 5 LbL 法を用いた三次元ホフマン型 PCP ナノ薄膜の構築法の模式図

る。初期に報告された PCP ナノ薄膜の構築は、基板を構成要素となる金属イオンと配位子の溶液に単純に浸漬させるだけの手法であり、この手法で得られる薄膜は多結晶状態であるため、成長サイズや成長方向を制御することは不可能であった[17]。このような背景から、PCP ナノ薄膜の逐次的成長だけでなく、成長方向も制御することができる手法として、いくつかの手法が近年報告されている。その一つが Layer-by-Layer (LbL)法であり、目的の PCP を組み上げる際のアンカーの役割を果たす有機分子の自己組織化単分子膜(Self-Assembled Monolayer, SAM)をあらかじめ金属基板上に構築しておき、次に、構成要素となる金属イオン、有機配位子の溶液に順番に浸漬することで基板上に導入し組み上げていく方法である[18,19]。LbL 法はナノ薄膜の成長速度や成長方向(結晶配向性)をコントロールできるだけでなく、膜成長の様子を分光学的な手法でモニターできることが大きな特徴である。最近我々は、新しい結晶配向性の PCP ナノ薄膜の作製手法として、二次元ネットワーク構造を形成するのに優

れた Langmuir-Blodgett(LB)法と、分子の積層と逐次構築に優れた LbL 法を組み合わせた手法を開発し、薄膜の成長方向が面内方向、面外方向に完全に制御された二次元層状(レイヤー)構造の多孔性配位高分子ナノ薄膜を構築することに成功している[20,21]。しかしながら、この手法が適用できる多孔性配位高分子の例は主に二次元レイヤー構造に限られており、剛直な三次元骨格を有し、かつ完全な結晶配向性を有するような多孔性配位高分子ナノ薄膜の報告例はこれまでに報告例がなかった。今回は最近我々が注目している LbL 法を用いた三次元ホフマン型 PCP[22,23]^(注1)ナノ薄膜の構築について簡単に紹介する。

6. 三次元ホフマン型 PCP ナノ薄膜の構築

本研究では、ナノ薄膜を作製する PCP として、外場やゲスト分子により誘起されるスピントロニクスオーバー転移や分子吸着特性など高い機能性に注目を集めているものの、バルクサイズの単結晶が得られにくいことが知られているホフマン型 PCP、 $\{\text{Fe}(\text{pz})[\text{Pt}(\text{CN})_4]\}_\infty$ (**2**; pz = pyrazine)に注目した[24,25]。この PCP は、 Fe^{2+} イオンと $\text{Pt}(\text{CN})_4^{2-}$ イオンからなる正方格子状の二次元層状(レイヤー)構造が、柱(ピラー)となる Fe^{2+} に配位した pz 配位子によって支えられた、ピラードレイヤー型と呼ばれる剛直な三次元構造を有している。具体的なナノ薄膜の構築は LbL 法に従い以下の手順で行っている(図 5)[26]。まず、4-メルカプトピリジンのエタノール溶液に金を蒸着した単結晶シリコン基板(Au/Cr/Si)を浸すことでまずアンカーとなる SAM を基板上に作製し、その後、構成要素となる鉄イオン、テトラシアノ白金錯体、ピラジンを含むエタノール溶液に一定時間間隔で次々に浸していく。これらの手順を 30 サイクル繰り返すことで二次元レイヤー構造と、柱を構築するピラジンが交互に基板上へ導入されることになり、**2**のピラードレイヤー構造が基板上に生成する。このナノ薄膜の成長は赤外反射吸収(IRRAS)法により観測することが可能である。図 6 に 1~10 サイクル LbL 法を繰り返した際の IRRAS スペクトルを示すが、サイクル数の増加に伴い、二次元レイヤー内におけるシアノ基の伸縮振動のピークの吸光度は直線的に増加し、目的の配位高分子が基板上に LbL 法で一層ごとに成長していることが示唆された。また、Raman スペクトルにおいてもバルクと同様のスペクトルが得られることも確認している。

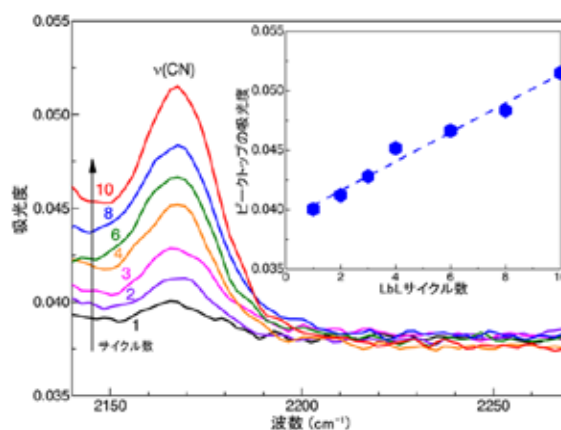


図 6 IRRAS スペクトルから追跡したホフマン型 PCP ナノ薄膜の膜成長の様子

7. 三次元ホフマン型 PCP ナノ薄膜の構造評価

先に述べたように、PCP ナノ薄膜の応用には、基板上において薄膜の配向性をコントロールし作製することは非常に重要である。これらは通常 X 線回折(XRD)を用いて評価されるが、これまでに報告例のある PCP ナノ薄膜は基本的に多結晶状態のものが多く、基板に平行方向(in-plane, 面内)、垂直方向(out-of-plane, 面外)で明確に結晶配向性を有する PCP ナノ薄膜の例は非常に少なく[27]、また、剛直な三次元構造を持つ PCP ナノ薄膜で完全な結晶配向性が実証された例はこれまでになかった。さらに、試料が薄膜であることから、サンプルの薄さと低い電子密度により実験室系の X 線を用いた構造評価は一般的に難しいことも多い。

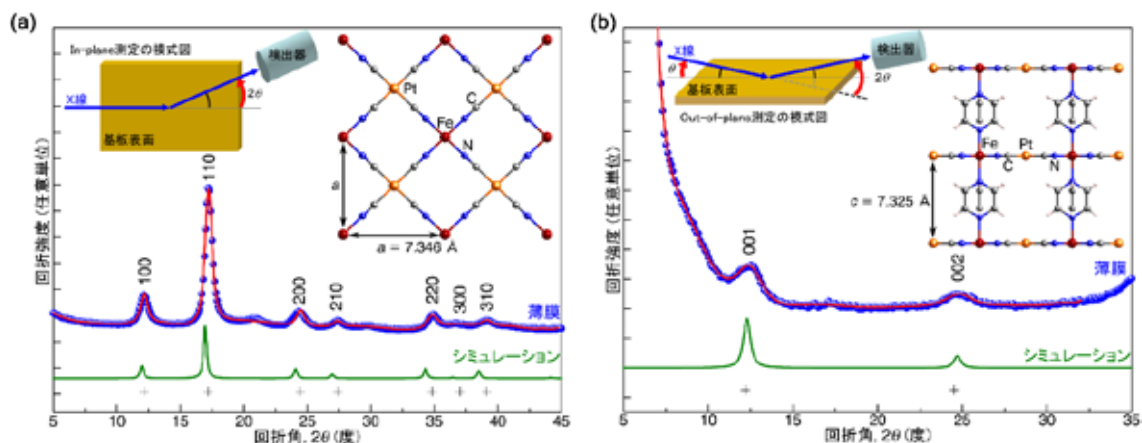


図 7 (a) in-plane 配置, (b) out-of-plane 配置における放射光 X 線回折パターン(挿入図左: 測定配置の模式図, 挿入図右: 各回折パターンから得られる周期構造)

本研究で我々は、得られた **2** のナノ薄膜について、SPring-8 の BL13XU ビームラインにて放射光 XRD を使用し基板上における結晶構造について検討した。結果を図 7 に示すが、基板面に平行方向の情報を含む in-plane 配置、基板面に垂直方向の情報を含む out-of-plane 配置の両方で明瞭な回折ピークが観測され、得られたナノ薄膜が面内方向、面外方向共に結晶性であることが明らかとなった。また、バルクの結晶構造のシミュレーションパターンとこの実験で得られた XRD パターンを比較することで、in-plane で観測される回折線は $hk0$ に指数付けされることから Fe^{2+} イオンと $\text{Pt}(\text{CN})_4^{2-}$ イオンからなる二次元レイヤー内の周期性のみを反映し(図 7(a))、一方の out-of-plane で観測される回折線は $00l$ に指数付けされ、柱となる pz を介した二次元レイヤー間の周期性のみを反映している(図 7(b)) ことから、得られたホフマン型配位高分子ナノ薄膜が完全な結晶配向性を有していることが明らかとなった。この結果は、剛直な三次元構造を持つ PCP ナノ薄膜の完全な結晶配向性を実証した初の例であるといえる [26]。また、ベンゼンの蒸気雰囲気下でのナノ薄膜の構造変化についても検討を行っており、ベンゼンの蒸気圧の増加に伴い、二次元レイヤー間において可逆的な距離の増加/減少(伸び/縮み)が起こっていることが明らかとなり、**2** がナノ薄膜状態においてもゲスト分子の吸脱着が起こっていることが確かめられた。

8. おわりに

本研究ノートでは、金属錯体を基盤とした新しいナノチューブ材料、結晶配向性のホフマン型 PCP ナノ薄膜の構築から諸性質について紹介した。金属錯体ナノチューブは細孔に種々のゲスト分子を選択的に取り込む性質を有している。また、その IVCT 吸収帯は半導体領域に位置し、シリコンに近い半導体的なバンドギャップを有しており、構成する一次元鎖間で特異な電荷配列が実現している。今後はこれらの機能を生かし、種々のガス分子に対して応答するセンサー材料や、キャリアドーピング等により導電性を発現させ、ガス吸着能と導電性を併せ持つような多機能な電子デバイスへと繋げることを期待している。また、バルク状態で多彩な磁気特性やゲスト吸着能を示すホフマン型 PCP を LbL 法により金属基板上にナノ薄膜を配向成長させ、高輝度放射光を用いた XRD を使用することで完全な結晶配向性を実証した。今後は結晶配向性の PCP ナノ薄膜のバリエーションを増やし、異種の PCP の接合(ヘテロ接合)による素機能の集積化、それを用いたデバイス作製へと発展させていきたいと考えている。

謝辞

本研究を行うにあたって、ご助言をいただきました多くの方々に感謝を申し上げます。特に金属錯体ナノチューブについて共同研究を行った若林祐助先生(大阪大学)、山本昌司先生、大原潤先生(北海道大学)、岡本博先生、松崎弘幸先生(東京大学)、宇留賀朋哉先生、新田清文先生(JASRI/SPRing-8)、また、ホフマン型 PCP ナノ薄膜について共同研究を行った、原口知之氏(京都大学)、坂田修身先生(NIMS/SPRing-8)、藤原明比古先生(JASRI/SPRing-8)には多くのご協力を賜りました。この場を借りて厚く御礼申し上げます。最後に日々の我々の研究を行う上で、低温物質科学センターからの安定した寒剤供給は必要不可欠であります。この場を借りて深く感謝申し上げます。

(注1) A. K. Hofmann らによって合成が報告され(文献22)、1949年にその構造が初めて明らかにされた(文献23)、シアノ基により架橋された種々の金属イオンと各種配位子から生成するフレームワーク構造を持つ一連の化合物の総称。プルシアンブルー化合物と並んで最古のPCPの例として知られている。

参考文献

- [1] O. M. Yaghi *et al.* *Nature* **423**, 705 (2003).
- [2] S. Kitagawa, R. Kitaura, S. Noro *Angew. Chem. Int. Ed.* **43**, 2334 (2004).
- [3] G. Férey *Chem. Soc. Rev.* **37**, 191 (2008).
- [4] S. Iijima *Nature* **354**, 56 (1991).
- [5] K. Otsubo, H. Kitagawa *et al.* *Nat. Mater.* **10**, 291 (2011).
- [6] M. Fujita, J. Yazaki, K. Ogura *Chem. Lett.* 1031 (1991).
- [7] H. J. Keller, D. S. Martin Jr. in *Extended Linear Chain Compounds* (ed. J. S. Miller), vol. 1, 357–448 (Plenum, New York, 1982).
- [8] S. Takaishi *et al.* *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 12080 (2008).
- [9] D. Kawakami *et al.* *Angew. Chem. Int. Ed.* **45**, 7214 (2006).
- [10] A. Kobayashi and H. Kitagawa *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 12066 (2006).
- [11] K. Otsubo, A. Kobayashi, K. Sugimoto, A. Fujiwara, H. Kitagawa *Inorg. Chem.* **53**, 1229 (2014).
- [12] J. Ohara and S. Yamamoto *Europhys. Lett.* **87**, 17006 (2009).
- [13] Y. Wakabayashi *et al.* *J. Phys. Soc. Jpn* **68**, 3948 (1999).
- [14] O. Shekhah, J. Liu, R. A. Fischer, C. Wöll *Chem. Soc. Rev.* **40**, 1081 (2011).
- [15] D. Zacher, R. Schmid, C. Wöll, R. A. Fischer *Angew. Chem. Int. Ed.* **50**, 176 (2011).
- [16] A. Bétard, R. A. Fischer *Chem. Rev.* **112**, 1055 (2012).
- [17] S. Hermes, F. Schröder, R. Chelmowski, C. Wöll, R. A. Fischer *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 13744 (2005).
- [18] O. Shekhah *et al.* *J. Am. Chem. Soc.* **129**, 15118 (2007).
- [19] H. K. Arslan *et al.* *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 8158 (2011).
- [20] R. Makiura and H. Kitagawa *et al.* *Nat. Mater.* **9**, 565 (2010).
- [21] S. Motoyama, R. Makiura, O. Sakata, H. Kitagawa *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 5640 (2011).
- [22] A. K. Hofmann, F. Höchtlen *Ber.* **36**, 1149 (1903).
- [23] H. M. Powell, J. H. Rayner *Nature* **163**, 566 (1949).
- [24] V. Niel, J. M. Martínez-Agudo M. C. Muñoz, A. B. Gaspar, J. A. Real *Inorg. Chem.* **40**, 3838 (2001).
- [25] M. Ohba *et al.* *Angew. Chem., Int. Ed.* **48**, 4767 (2009).
- [26] K. Otsubo, T. Haraguchi, O. Sakata, A. Fujiwara, H. Kitagawa *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 9605 (2012).
- [27] B. Liu *et al.* *Angew. Chem. Int. Ed.* **51**, 807 (2012).

著者略歴



大坪 主弥 (Kazuya Otsubo)

京都大学 大学院理学研究科 化学専攻 助教

[略歴]

2010年 九州大学 大学院理学府 凝縮系科学専攻 博士後期課程 修了, 博士(理学)取得

2010年 京都大学 大学院理学研究科 化学専攻 特定研究員

2012年 京都大学 大学院理学研究科 特定助教

2013年より現職



北川 宏 (Hiroshi Kitagawa)

京都大学 大学院理学研究科 化学専攻 教授

[略歴]

1991年 京都大学 大学院理学研究科 化学専攻 博士後期課程 単位取得退学

1992年 博士(理学)取得

1991年 分子科学研究所 助手

1994年 北陸先端科学技術大学院大学 助手 材料科学研究科 材料物性科学専攻 助手

2000年 筑波大学 化学系 助教授

2003年 九州大学 大学院理学研究院 化学部門 教授

2009年から現職.