

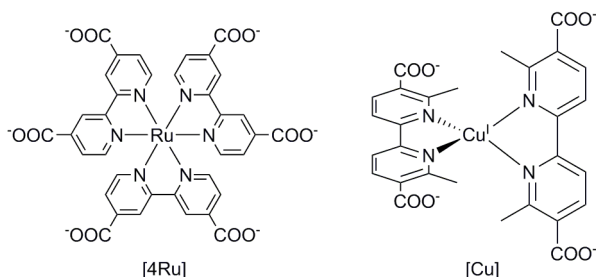
## 光機能性錯体集積体の創出と構造解明

## Development and structural analysis of photofunctional metal-complex assemblies

小林厚志<sup>1,2</sup>, 加藤昌子<sup>1</sup><sup>1</sup>北海道大学大学院理学研究院化学部門, 〒060-0810 札幌市北区北 10 条西 8 丁目<sup>2</sup>JST さきがけ, 〒332-0012 川口市本町 4-1-8Atsushi Kobayashi<sup>1,2</sup> and Masako Kato<sup>2</sup><sup>1</sup>Division of Chemistry, Faculty of Science, Hokkaido University, North-10 Wet-8, Kita-ku, Sapporo, 060-0810, Japan<sup>2</sup>JST PRESTO, Kawaguchi, Saitama, 332-0012, Japan

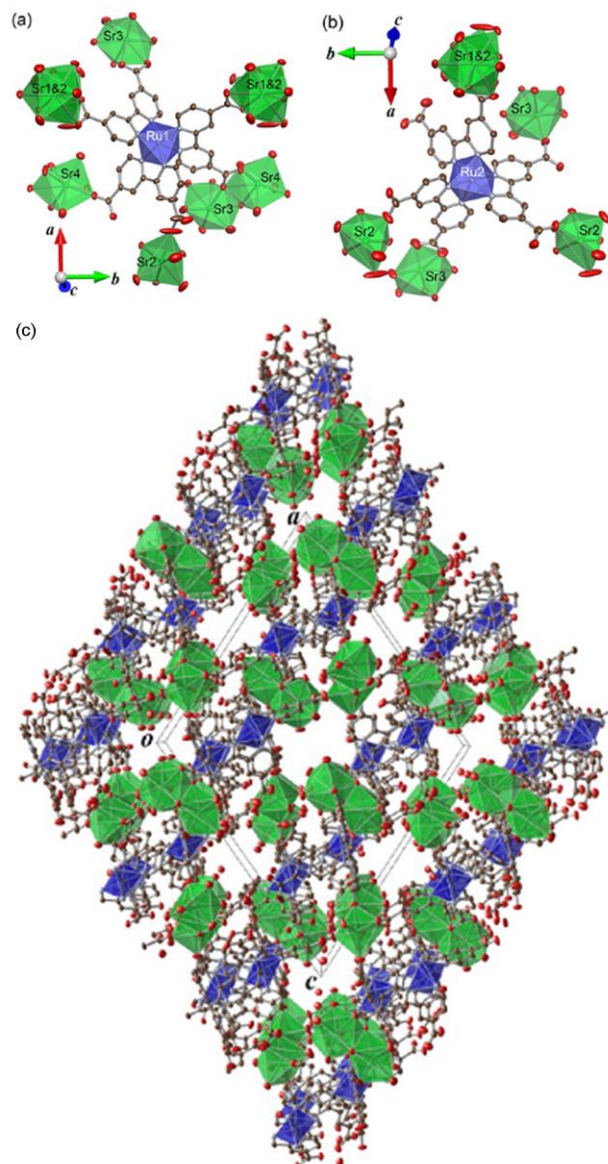
## 1 はじめに

近年、発光性金属錯体を活用した機能性材料の開発が世界各国で精力的に展開されている。金属錯体は、金属イオンが有する電子状態の多様性と有機配位子が有する分子設計性を巧みに組み合わせることで魅力的な物性を発現可能であり、最近では新しい機能性材料を創出する有望な物質群として注目を集めている。我々はこれまでに、蒸気分子を認識し鋭敏な色変化を示すセンシング材料の開発や発光性錯体の励起状態を活用した新たな光触媒系の構築を目的として、金属間相互作用に基づく新たなペイポクロミック金属錯体や多孔性配位高分子(PCP)を新規に合成し、その構造と光機能性について検討してきた。<sup>[1-4]</sup> 本稿では、発光性金属錯体  $[\text{Ru}(\text{4,4}'\text{-dcbpy})_3]^{2+}$  および  $[\text{Cu}(\text{dmcbpy})_2]^{2+}$  (図 1 ;  $4,4'$ -H<sub>2</sub>dcbpy = 4,4'-dicarboxy-2,2'-bipyridine; H<sub>2</sub>dmcbpy = 6,6'-dimethyl-5,5'-dicarboxy-2,2'-bipyridine) を配位子として用いた多孔性配位高分子系について、得られた最近の研究成果について概説する。<sup>[5-6]</sup>

図 1 : 錯体配位子  $[\text{4Ru}]$  および  $[\text{Cu}]$  の分子構造

## 2 発光性 Ru(II)錯体からなる多孔性配位高分子

トリスビピリジンルテニウム(II)錯体  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$  (bpy = 2,2'-bipyridine) は古くから知られる発光性錯体であり、<sup>3</sup>MLCT 状態に由来する強いリン光と比較的長い励起寿命を示すことから、発光性材料としてのみならず、光増感剤、色素増感太陽電池等への応用が期待され、幅広く研究されている。従来までの研究は、 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$  錯体分子が示す光機能性に着目したものが主流であり、配位結合や水素結合等により

図 2 :  $\text{Sr}_2[\text{4Ru}] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  の結晶構造 (a) Ru1 サイト、(b) Ru2 サイトの構造、(c) c 軸投影図

集積させた系における機能発現に関する研究はあまり多くない。そこで本研究では、このルテニウム

(II)錯体に対して配位官能基としてカルボキシル基を付与した  $[\text{Ru}(4,4'\text{-dcbpy})_3]^{2+}$  錯体 ( $[\text{4Ru}]$ ) を配位子として用いて、種々の金属イオンとの配位高分子化反応を試み、単分子では得られない物性発現を目指して研究を展開した。<sup>[5]</sup>

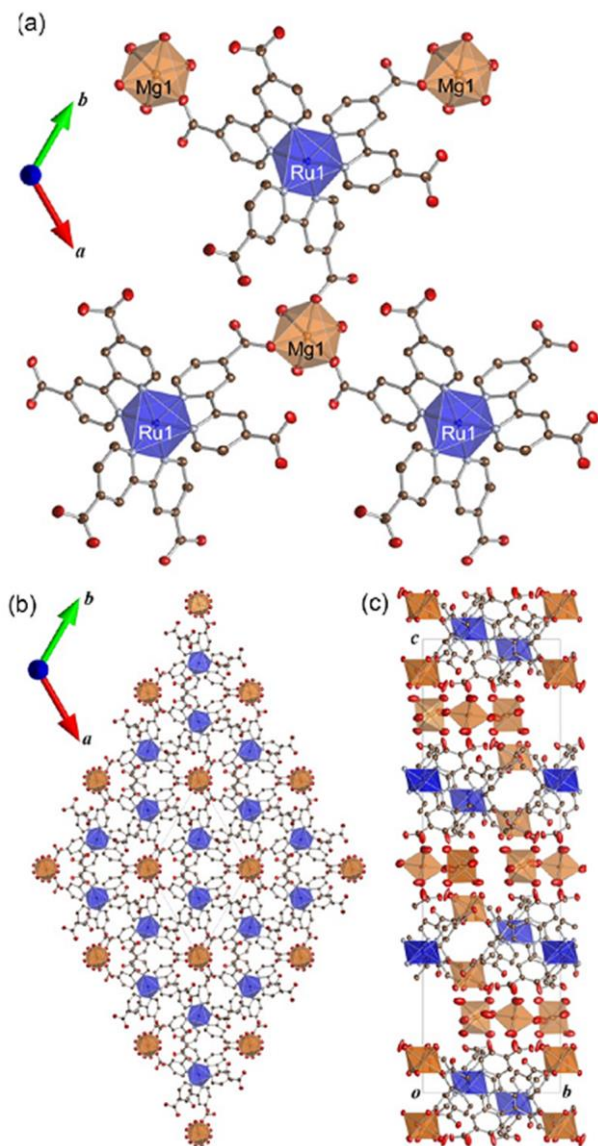


図3 :  $\text{Mg}_2[\text{4Ru}] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$  の結晶構造 (a) Ru サイト周りの構造、(b)  $c$  軸投影図、(c)  $a$  軸投影図

$\text{SrCl}_2$  と  $[\text{Ru}(4,4'\text{-Hdcbpy})_3]$  錯体との配位高分子化反応により得られた  $\{[\text{Sr}_4(\text{H}_2\text{O})_9][\text{4Ru}]_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}\}$  ( $\text{Sr}_2[\text{4Ru}] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) の結晶構造を図2に示す。結晶学的に2種類存在する  $[\text{4Ru}]$  錯体配位子は、一つは6つのカルボキシル基全てが  $\text{Sr}^{2+}$  イオンと配位結合を形成しているが、もう一方の  $[\text{4Ru}]$  錯体配位子は6つのうち一つのみ非配位の状態を保持していることが分かった。Ru-N 結合距離はいずれも錯体配位子  $[\text{4Ru}]$  とほぼ同等であり、ルテニウム中心の酸化数は2価のまま保たれていることが明らかとなった。興味深いことに、この配位高分子  $\text{Sr}_2[\text{4Ru}] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  は  $b$  軸方向に小さいながらも直径約  $4 \text{ \AA}$  の細孔を有し、空隙率 15.0% の

多孔質結晶であることが分かった。この細孔には結晶水が含まれており、 $[\text{4Ru}]$  1 分子当たり、9 分子もの水が取り込まれていた。

多孔性配位高分子合成において用いる金属イオンは、構築される構造を決める主因となることは広く知られている。そこでより多量の水を取り込ませるべく、水和エンタルピーの大きな  $\text{Mg}^{2+}$  イオンとの反応を試みた。得られた多孔性配位高分子  $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]\{[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_3][\text{4Ru}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}\}$  ( $\text{Mg}_2[\text{4Ru}] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ ) の結晶構造を図3に示す。前述の  $\text{Sr}_2[\text{4Ru}]$  とは異なり、 $[\text{4Ru}]$  錯体配位子が有する6つのカルボキシル基のうち、3つのみが  $\text{Mg}^{2+}$  イオンへ配位結合しており、 $\text{Mg}^{2+}$  イオンは  $fac$  位に位置する3つの配位サイトをカルボキシル基に配位され、残された3つは水分子による配位を受けていた。その結果、 $\{[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_3][\text{4Ru}]\}^{2-}$  の組成を有するアニオン性2次元シートが  $ab$  平面内に形成され、これら2次元シート間には  $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  カチオンが取り込まれ、親水性のナノ細孔を形成していた。多くの水分子が  $\text{Mg}^{2+}$  イオンへ配位した影響を受けて、 $[\text{4Ru}]$  1 分子あたりの水和数は  $\text{Sr}_2[\text{4Ru}]$  よりも多い、13 であることが元素分析から示唆された。

得られた発光性配位子  $[\text{4Ru}]$  からなる2つの多孔性配位高分子が、多量の水分子を取り込んでいたことから、可逆的な水蒸気吸着が可能か？を調べるべく、吸着等温線測定を行った。図4に 298 K における  $\text{Sr}_2[\text{4Ru}]$  および  $\text{Mg}_2[\text{4Ru}]$  の水蒸気吸着等温線を示す。

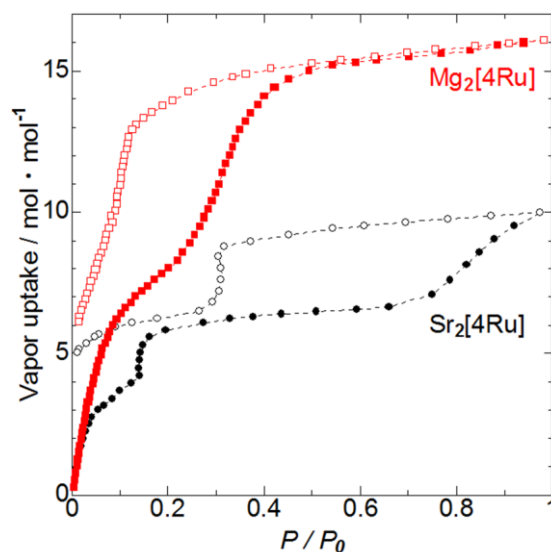


図4 :  $\text{Sr}_2[\text{4Ru}]$  (黒) と  $\text{Mg}_2[\text{4Ru}]$  (赤) の水蒸気吸着等温線(298 K)。白抜きプロットは脱着過程を示す。

サンプルは測定前に 150 度で一晩真空乾燥させたものを用いた。いずれの PCP も低圧から水蒸気を多量に吸着し、 $\text{Mg}_2[\text{4Ru}]$  では相対湿度 40% で  $[\text{4Ru}]$  1 分子当たり 15 分子もの水蒸気を吸着することが分かった。興味深いことに  $\text{Sr}_2[\text{4Ru}]$  では、相対湿度 70% 以上の領域で大きなヒステリシスを有する水蒸気吸着が観測されており、飽和蒸気圧下において  $[\text{4Ru}]$  1 分



子あたり、9 分子の水が吸着されることが分かった。これらの飽和吸着量は X 線構造解析と比較的よく一致しており、可逆的水蒸気吸脱着が可能であることが明らかとなった。この水蒸気吸着過程における構造変化を詳細に検討するべく、粉末 X 線回折 (PXRD) パターンの相対湿度依存性を検討した。図 5 に示すように、乾燥後の PXRD パターンはいずれも、前述した結晶構造から算出されるシミュレーションと一致しなかったことから、乾燥により水分子を取り除くことで、結晶構造が変化したと考えられる。興味深いことに、 $Mg_2[4Ru]$  は相対湿度 23% ですでにシミュレーションと一致する PXRD パターンへと変化している一方で、 $Sr_2[4Ru]$  では 75% まで相対湿度を上昇させないと、シミュレーションと一致する PXRD パターンは得られなかった。これらの結果は、用いる配位高分子化金属イオンによって結晶構造そのものだけでなく、蒸気吸着特性や構造柔軟性も変化しうることがわかり、 $[4Ru]$  錯体配位子のような比較的高高い配位子を用いた場合でも、配位高分子化金属イオンの影響を強く受けることが実証された。

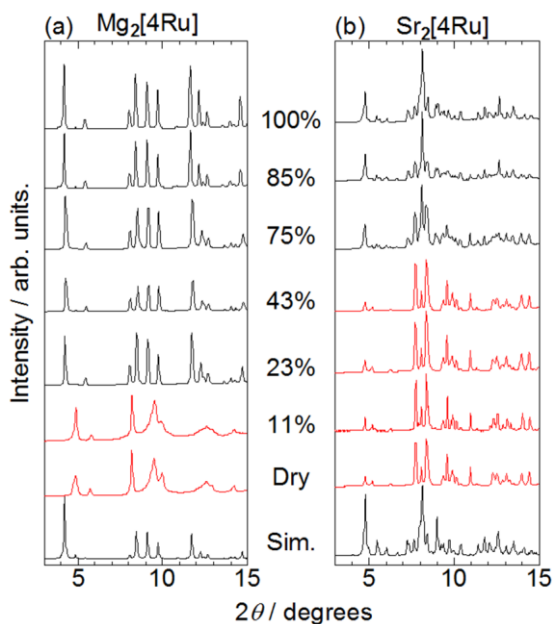


図 5 : (a)  $Mg_2[4Ru]$ 、(b)  $Sr_2[4Ru]$  の室温における PXRD パターンの相対湿度依存性 ( $\lambda=0.9985(1) \text{ \AA}$ )

最後に  $[4Ru]$  錯体配位子が有する燐光性が、配位高分子化の影響をどの程度受けるのか? を吸収-発光スペクトル測定から検討した。図 6 に  $Sr_2[4Ru] \cdot 9H_2O$  および  $Mg_2[4Ru] \cdot 13H_2O$  の室温、固体状態における拡散反射および発光スペクトルを示す。 $[4Ru]$  錯体配位子は、水溶液中で 467 nm に  $^1MLCT$  遷移に由来する比較的強い吸収と、633 nm に  $^3MLCT$  遷移に由来するリン光を示すことが知られている。一方、今回得られた PCP はいずれも、681 nm 付近に比較的ブロードな発光を示し、 $[4Ru]$  よりも 50 nm 程度長波長シフトしていることが分かった。

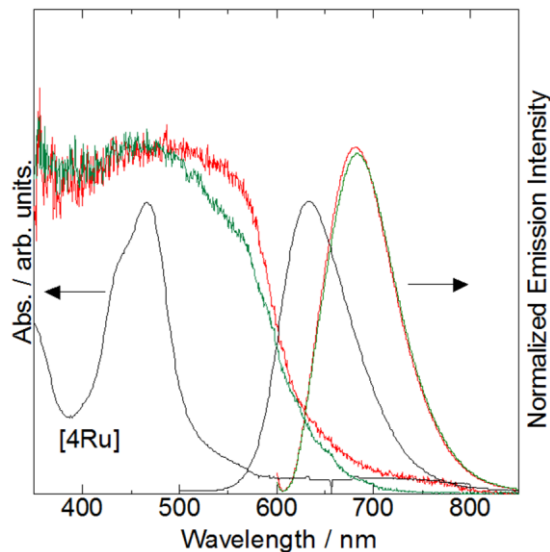


図 6 :  $Mg_2[4Ru]$  (赤)、 $Sr_2[4Ru]$  (緑) の固体状態における拡散反射-発光スペクトル。黒線は  $[4Ru]$  錯体配位子の水溶液状態におけるスペクトルを示す。

$Sr_2[4Ru] \cdot 9H_2O$  の発光寿命は 256 ns 程度と見積もられ、 $[4Ru]$  錯体配位子の水溶液中における発光寿命 (700 ns) と同程度であったことから、同じ  $^3MLCT$  遷移状態からのリン光と帰属できる。従って、発光エネルギーの長波長シフトは、配位高分子化による影響と考えられ、*dc bpy* 配位子が有する  $\pi^*$  軌道が金属イオンへの配位により安定化されたか、金属イオンへの配位によってピピリジン N 原子の電子供与性が弱くなり  $Ru(II)$  イオンの *d $\pi$*  軌道が相対的に不安定化されたか、のいずれかに起因していると推察される。

### 3 $Cu(I)$ 錯体からなる柔軟な多孔性配位高分子

前述した  $M_2[4Ru]$  系では、水などの高極性小分子に対してのみ、構造変化を伴った可逆的吸脱着を示すことが明らかとなった。より多様な蒸気やガスに対して応答性を獲得させるには、より柔軟な細孔構造を形成させる必要があると考え、 $Cu(I)$  錯体に着目した。 $Cu(I)$  イオンは  $d^{10}$  電子配置を有し、配位数の小さな 4 配位四面体構造を形成し、ゲスト吸着により生じる構造変化を受け入れやすいと考えられ、柔軟な多孔体を形成させるには好適な金属イオンと言える。そこで本研究では、ビスピピリジン銅(I)錯体に対して、2 つのカルボキシル基を導入した  $[Cu(dmcbpy)_2]^+$  錯体 ( $[Cu]$ ) を用いて、 $LaCl_3$  との配位高分子化を検討した。<sup>16)</sup>

図 7 に得られた配位高分子  $\{[La_2(\mu_3-OH)(CH_3COO)_2(H_2O)][Cu^I(dmcbpy)_2] \cdot 7H_2O\}_n$  ( $La_2[Cu] \cdot 9H_2O$ ) の結晶構造を示す。 $Cu$  イオンは四面体型構造を保持しており、 $LaCl_3$  との配位高分子化反応中で酸化還元反応を起こしていないことが確認された。 $[Cu]$  錯体配位子が有する 4 つのカルボキシル基は、

いずれも  $\text{La}^{3+}$  イオンへ結合していた。 $\text{La}^{3+}$  イオンは2つのヒドロキシル基と、配位高分子化反応中に生じた酢酸イオン4つからの架橋を受け、4核クラスター構造を形成していた。興味深いことに、この立体的に嵩高い  $\text{La}_4$  クラスターを[Cu]錯体配位子が架橋した結果、空隙率 32.3%の多孔質構造を形成していることが明らかとなった。 $c$  軸に対して平行に形成されるナノ細孔は2種類存在し、比較的大きな  $5.6 \times 3.9 \text{ \AA}$  のサイズを有する C1 チャンネルと、より小さな  $4.1 \times 2.9 \text{ \AA}$  のサイズを有する C2 チャンネルが確認された。

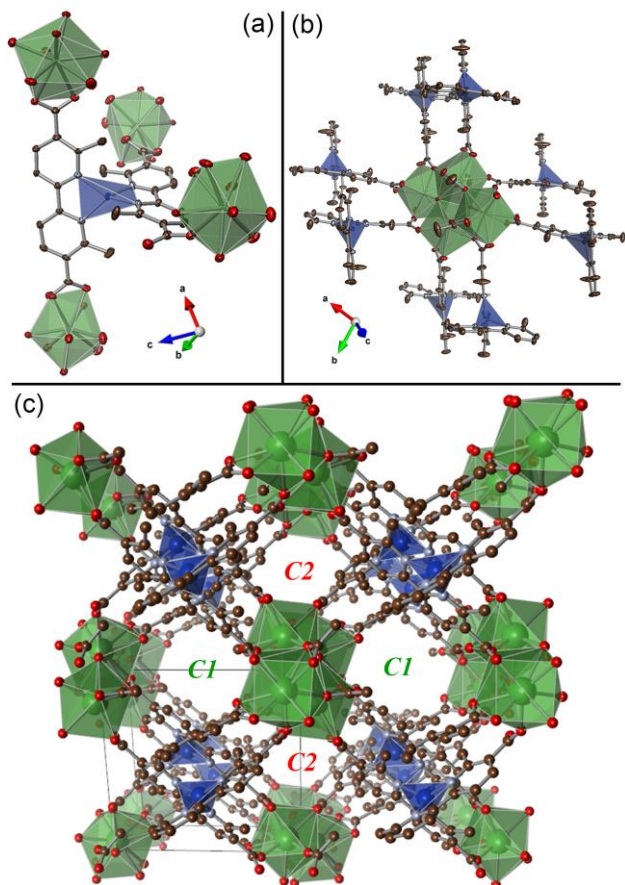


図7 :  $\text{La}_2[\text{Cu}] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  の結晶構造. (a) Cu(I)イオンの配位構造、(b)  $\text{La}_4$  クラスターの構造、(c)  $c$  軸投影図

得られた  $\text{La}_2[\text{Cu}] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  が多孔質構造を有し、多量の水分子を内包していたことから、 $\text{M}_2[4\text{Ru}]$ 系と同様に蒸気吸脱着に対してどのような構造変化を起こすのか? をするべく、粉末 X 線回折測定を行った。図8に示すように、真空乾燥により結晶水を脱離させると、PXRD パターンに大きな変化が見られ、単結晶 X 線構造解析から確認された多孔質構造は剛直ではなく、内包している水分子を取り除くことで容易に変化することが分かった。興味深いことに、この乾燥状態の  $\text{La}_2[\text{Cu}]$  に対し、さまざまな有機溶媒蒸気を暴露すると、PXRD パターンに大きな変化が観測された。 $\text{M}_2[4\text{Ru}]$ 系とは異なり、アセトンやジメ

チルスルホキシド(DMSO)といった比較的大きな有機分子に対しても、PXRD パターンの変化が見られ、様々な蒸気を吸着可能であることが示唆された。注目すべきは、暴露した蒸気によって観測される PXRD パターンがそれぞれ異なる点である。これは、 $\text{La}_2[\text{Cu}]$  が暴露した蒸気を吸着することで、吸着分子の形状に応じた細孔構造を形成している可能性を示唆しており、従来の剛直な多孔体では見られない特異な振る舞いと言える。

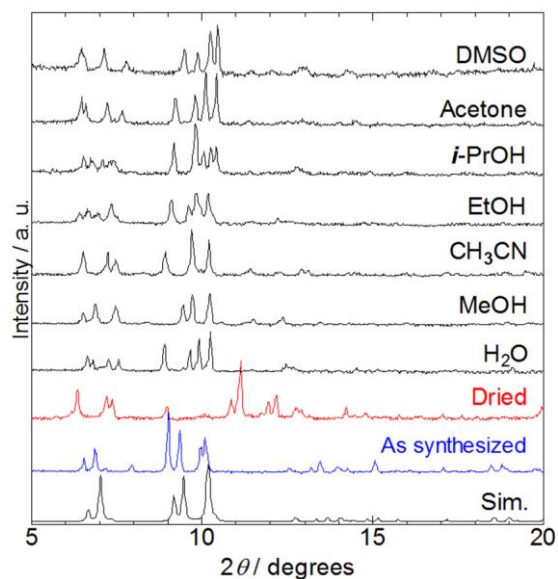


図8 :  $\text{La}_2[\text{Cu}] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  の各種蒸気存在下における PXRD パターン ( $\lambda = 1.5391(1) \text{ \AA}$ )

#### 4 まとめ

本研究では、発光性金属錯体の集積化による多機能性創出を指向し、1) 燐光性 Ru(II)錯体配位子を用いた多孔性配位高分子の構築、2) 四面体構造を有する Cu(I)錯体配位子を用いた多孔性配位高分子の構築、の2点について検討した。これまでの単純な金属イオンと有機配位子からなる多孔性配位高分子と同様の戦略で、Ru(II)金属錯体に特徴的なリン光挙動を示す多孔体  $\text{M}_2[4\text{Ru}]$  ( $\text{M} = \text{Sr}^{2+}, \text{Mg}^{2+}$ ) の構築に成功し、その多孔質構造は水蒸気吸脱着に応じて可逆的に変化するほど柔軟であることを見出した。さらなる柔軟性獲得を目指して Cu(I)錯体配位子を用いた配位高分子  $\text{La}_2[\text{Cu}]$  では、吸着分子の形状に応じた多孔質構造を構築している可能性を見出した。錯体配位子が有する機能とナノ細孔に基づく特異な挙動が連動すれば、化学センサーや光触媒、発光性材料といった幅広い分野へ適応可能な新材料の創出につながると期待される。

#### 謝辞

本研究は、本学大学院総合化学院総合化学専攻の学生諸氏(大場 惟史氏、鈴木 唯氏、齋藤 英里

佳氏、杉山 明氏) の精力的な取り組みにより進展したものである。蒸気吸着測定では、本学電子科学研究所の野呂 真一郎准教授に大変お世話になった。全ての方々に厚く御礼申し上げる。また本研究で行った単結晶 X 線構造解析や粉末 X 線回折は、BL-8B および NW2A ビームラインを利用して得られたものである。測定をサポートしていただいた KEK-PF 関係各位には心から感謝申し上げます。本研究は新学術領域研究「配位プログラミング」、本学 GCOE プログラム「触媒が先導する物質化学イノベーション」、JST さきがけ「エネルギー高効率利用と相界面」の支援を受けて実施されたものである。

#### 参考文献

- [1] H. Hara *et al.*, Dalton Trans. **40**, 8012 (2011).
- [2] A. Kobayashi *et al.*, Dalton. Trans. **41**, 1878 (2012).
- [3] A. Kobayashi *et al.*, Inorg. Chem. **50**, 2061 (2011).
- [4] A. Kobayashi *et al.*, Inorg. Chem. **51**, 7508 (2012).
- [5] A. Kobayashi *et al.*, Inorg. Chem. **53**, 2910 (2014).
- [6] A. Kobayashi *et al.*, Chem. Lett. **53**, 2910 (2014).

\* akoba@sci.hokudai.ac.jp