

新規光反応性多孔性金属錯体の結晶表面変換の分光学的観察

(京大院工¹, JST/ERATO², 京大iCeMS³)○浅野和哉¹, 下村悟¹, 佐藤弘志², 松田亮太郎^{2,3}, 北川進^{1,2,3}

【序】金属イオンと有機配位子が自己集積的に集積し形成される多孔性金属錯体(PCP)は、吸着や分離などのさまざまな機能が報告され、近年その研究がさかんに行われている物質群である。PCPは、構造の規則性や高い設計性を有していたり、骨格の柔軟性やゲスト分子に対する応答性を有していたりと、他の多孔性材料とは異なる特徴を持っている。現在、ゲスト分子に応答し、その構造を柔軟に変化することによって機能を発現したPCPの例が数多く報告されている^{1,2}。しかしながら、その他の外場によって構造を変化させ、機能を発現した例はほとんどない。PCPの更なる高機能化のためには能動的な機能制御が必要であり、それを実現する上で外場応答性を付与することが有効であると考えられる。一方、アントラセンは光によって二量化し、またその二量体は熱または光によって再び単量化することが知られている(図1)。そこで本研究では、外場に応答して機能を変化しうるPCPの創製を目的として、PCPのもつ高い設計性に着目しアントラセン誘導体をフレームワークに組み込んだPCPの合成に取り組んできた。今回、その成果について報告する。

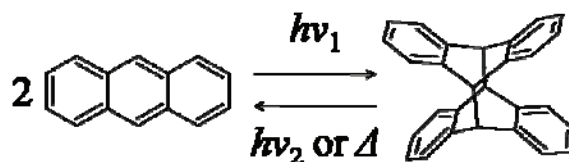


図1 アントラセンの二量化反応

【実験】9-アントラセンカルボン酸(9-acH)のメタノール溶液に、紫外光($\lambda = 365$ nm)を照射し、その二量体(9-ac dimerH₂)を得た。9-ac dimerH₂の二ナトリウム塩 9-ac dimerNa₂を合成し、9-ac dimerNa₂およびZn(NO₃)₂·6H₂Oそれぞれを水・メタノール混合溶媒に溶かし、拡散法によりゆっくりと混合すると、Zn錯体{[Zn₂(9-ac dimer)₂(H₂O)₂]·MeOH·xH₂O}_n(**1**)が得られ、単結晶構造解析によりその構造を同定した。**1**を190 °Cに加熱、または**1**に紫外光($\lambda < 300$ nm)を照射して、その応答性を調べ、種々の分光測定によりその構造を確認した。

【結果と考察】9-ac dimerH₂は単結晶構造解析により、カルボキシル基がhead-to-tailに位置した二量体であるとわかった。錯体**1**は単結晶構造解析により、2つのZn²⁺に9-ac dimerが配位し、それが集積することによって3次元構造を形成していた(図2、3)。

錯体**1**を190 °Cに加熱すると、黄色の結晶が得られた(錯体**1'**)。錯体**1'**のXRDパターンは錯体**1**から大きく変化しており、加熱によって錯体**1**は大きく構造変化することがわかった。また**1'**のUV-Visスペクトルを測定したところ、9-acの存在が確認されたことから、**1**のアント

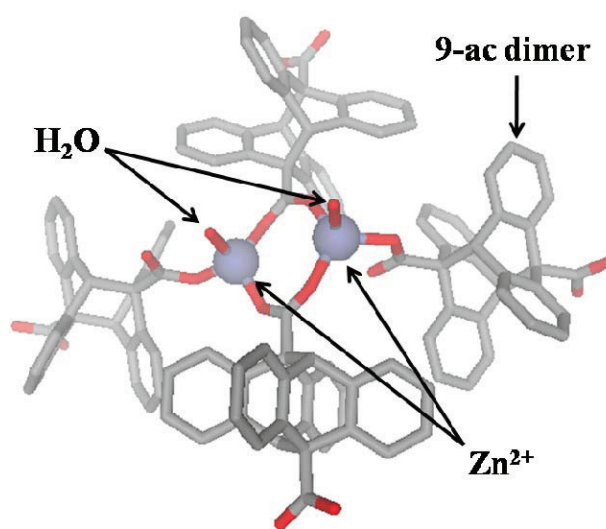


図2 **1**の金属周りの配位環境

ラセン部位は熱によって単量化したことが示唆された。さらに $^1\text{H NMR}$ 、IRスペクトルを測定することにより、錯体**1'**には9-ac dimerは存在しないことがわかった。これらのことから、加熱によって錯体**1**のアントラセン部位の全体的な単量化を引き起こし、それに伴い構造の大きく変化した錯体**1'**を形成することがわかった。

錯体**1**に紫外光($\lambda < 300 \text{ nm}$)を照射すると、黄色の結晶が得られた(錯体**1''**)。錯体**1''**のUV-Visスペクトルを測定したところ、9-acの存在が確認されたことから、**1**のアントラセン部位は光によって単量化したことが示唆された。しかしながら、錯体**1''**のXRDを測定したところ、バルクによる構造変化を確認することはできなかった。さらに、IRスペクトルにおいても明確な変化を確認することはできなかった。これらの事実から、錯体**1''**は、錯体**1**の表面のアントラセン部位のみが単量化していると考えられた。そこで、より詳細な検討を行うために錯体**1''**の表面近傍の顕微ラマンスペクトルを測定したところ、錯体**1''**の表面のみから9-ac特有の 1400cm^{-1} 付近のピークが確認された(図4)。これらのことから、光によって錯体**1**の表面近傍のアントラセン部位の単量化を引き起こし、結晶表面の構造を変換した錯体**1'**を形成することができた。吸着現象は吸着剤の表面状態に強く依存することが知られており³、本結果は吸着特性変換の新たな手法として期待される。

本研究の結果から、錯体**1**は熱によって全体構造を光によって表面を変換することができ、熱や光などの異なる外場によって複数の状態を誘起できることがわかった。これは、外場に応答して任意に機能の制御が可能なPCPの合成につながるものであると言える。

【Reference】

- 1…G. Ferey, *et. al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 7751
- 2…S. Kitagawa, *et. al.*, *Angew. Chem.* **2003**, 115, 444
- 3…Y. Tanaka, *et. al.*, *Nature* **2003**, 421, 350

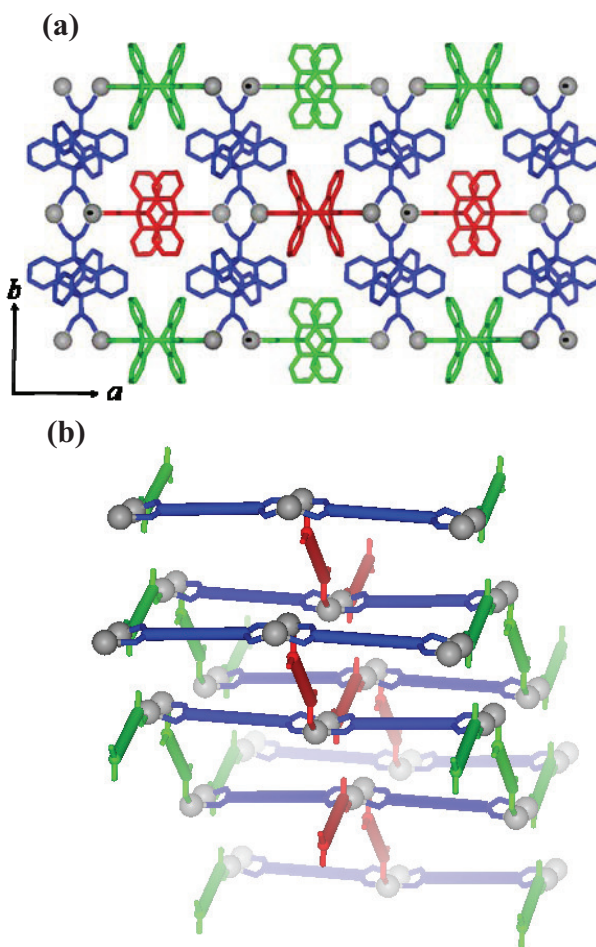


図3 (a) **1**の集積構造(ab面) (b) **1**の模式図

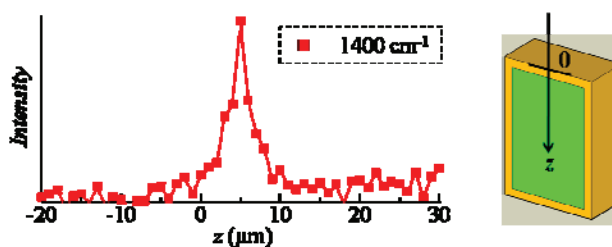


図4 **1''**の深さ依存性ラマンスペクトル