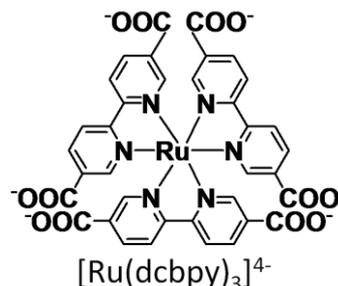


3C12 Ru(II)錯体を用いた多孔質フレームワークにおける光機能性開拓

(北大院理)○大場 惟史、小林 厚志、張 浩徹、加藤 昌子

【序】配位子と金属イオンからなる多孔性配位高分子(PCP)は、高い設計性と熱的安定性を有することから、近年ナノ細孔を利用したガス吸蔵や不均一系触媒への応用が注目されている。金属錯体を配位子とした混合金属配位高分子は、錯体分子由来の機能を導入でき、様々な機能性を付与するのに有望な手法である^{1,2)}。我々は今回、 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ の優れた光増感作用をPCPへ導入することで、不均一系における効率的な光誘起電子移動反応の実現を目指し、カルボキシル基を有するRu(II)錯体



Scheme 1. Ru 配位子

$[\text{Ru}(\text{dcbpy})_3]^{4-}$ (Ru 配位子: $\text{H}_2\text{dcbpy} = 5,5'$ -dicarboxy-2,2'-bipyridine, Scheme 1)を錯体配位子として、いくつかの金属イオンとの配位高分子化を検討した。本発表では、新規に得られたMgRu、CdRuの構造と光物性について報告する。

【合成】Ru配位子は既報の合成法³⁾に従って、合成した。各錯体は、Ru配位子と対応する金属イオンの硝酸塩をそれぞれ溶解した液相拡散法により単結晶として得られた。同定は、元素分析、IR、単結晶構造解析、熱重量分析によって行った。

【構造】X線構造解析により得られたMgRu、CdRuの構造をFigure 1、2に示す。MgRuは2つのRu配位子が持つ6つカルボキシル基の2つのみがMgイオンに配位した二量体構造をとっている。結晶中では、RuユニットとMgイオンが積層したレイヤー構造を形成しており、ナノ細孔は見出されなかった。一方、CdRuではRu配位子の全てのカルボキシル基がCdイオンに配位する事によって三次元ネットワーク構造を形成し、 $12.3 \times 6.7 \text{ \AA}^2$ と見積られる1次元チャンネル構造を有するPCPである事が明らかとなった。

【光物性】Mru錯体の吸収、発光スペクトルを、Figure 3に示す。溶液中ではいずれの錯体も、配位子由来の吸収、発光が観測され、金属イオンによる影響は見

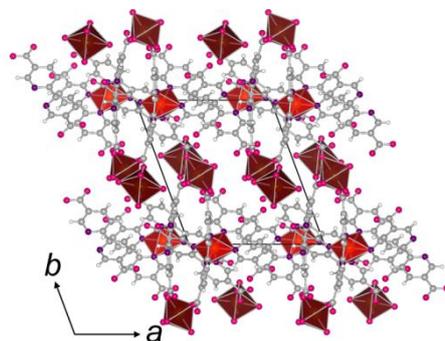


Figure 1. MgRu の構造

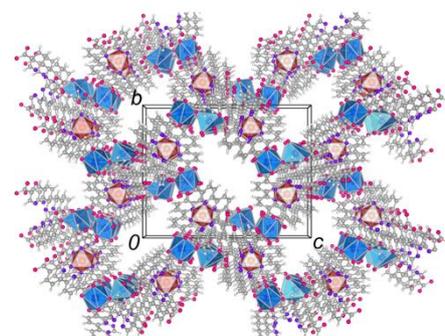


Figure 2. CdRu の構造



出されなかった。一方、固体状態では、均一系に比べ、長波長側での吸収が観測され、配位高分子化によって、長波長側の吸収まで利用可能であることが明らかとなった。発光スペクトルでは、Ru 配位子と類似した、³MLCT 遷移に由来する発光が 670 nm 付近に観測されたことから、配位高分子化による Ru 配位子の発光特性に影響は少ないと考えられる。したがって MRu 錯体は、錯体配位子の機能を維持しつつ、均一系では利用が困難な長波長側での光を利用できる事が示唆された。

【光誘起電子移動反応】 MgRu、CdRu について、不均一系(アセトン懸濁液)および均一系(水溶液)におけるメチルビオロゲンへの光誘起電子移動反応を検討した。犠牲試薬トリエタノールアミン共存下、600 nm の光を照射したところ、メチルビオロゲンカチオンラジカル(MV⁺)に由来する特徴的な吸収帯の増加が、600 nm 付近に観測され、電子移動反応の進行が確認された(Figure 4a)。興味深い事に、電子移動反応は、均一系ではほとんど進行しないのに対し不均一系では顕著に反応が進行した(Figure 4b)。これは配位高分子化によって光誘起電子移動反応に用いられる MLCT 吸収帯が低エネルギー側まで拡張されることで、低エネルギーの光でも電子移動反応に適応可能であることを示している。さらに不均一系における MV⁺生成量を比較すると、ナノ細孔を持つ

CdRu の方が細孔のない MgRu に比べ、約 2 倍の効率を示し、ゲスト交換可能なナノ細孔が電子移動反応に寄与している事が示唆された。本報告では、他の PCP の光物性および電子移動反応についても合わせて報告する。

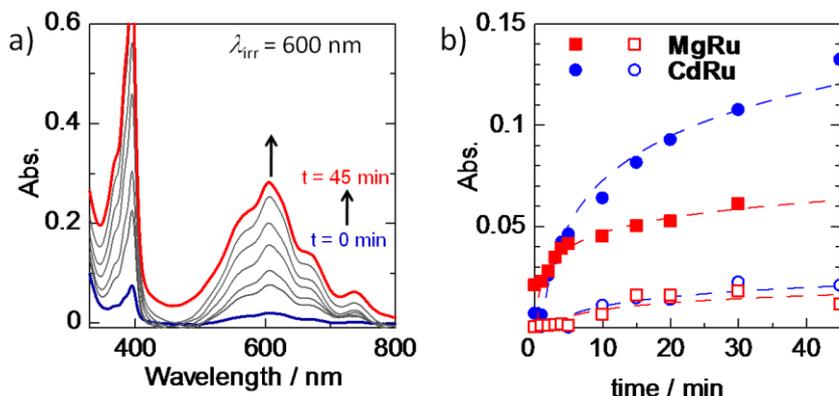


Figure 4. (a)CdRu の光誘起電子移動反応による MV⁺の生成と (b)MRu 錯体の 670 nm における吸光度変化 (中空: 均一系、中塗: 不均一系)

【References】

- 1) A. Kobayashi *et al.*, *Dalton Trans.*, **2010**, 39, 3400.
- 2) A. Kobayashi *et al.*, *Inorg. Chem.*, **2011**, 50, 2061.
- 3) Craig J. Matthews *et al.*, *Dalton Trans.*, **2004**, 492.

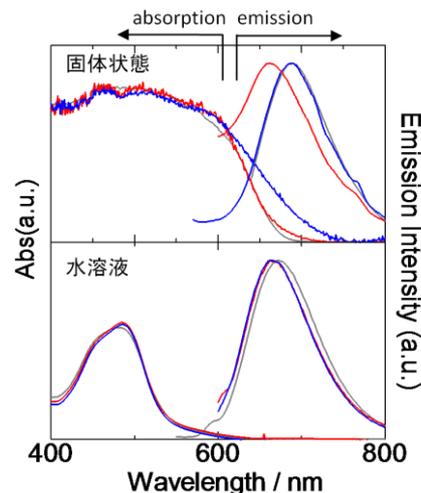


Figure 3. 各錯体の吸収・発光スペクトル (赤: MgRu、青: CdRu、灰: Ru 配位子)