

4D13

キラルな構造を有する多孔性配位高分子錯体の分子吸蔵と発光特性

(北大院総合化学*, 北大院理**) ○岡本純八*, 村松直樹*, 丸田悟朗**, 景山義之**, 武田定**

Molecular adsorption and luminescence properties of chiral porous coordination polymers

(Grad. Sch. Chem. Sci. and Eng., Hokkaido Univ. *, Faculty of Sci., Hokkaido Univ. **) ○Junya Okamoto*, Naoki Muramatsu*, Goro Maruta**, Yoshiyuki Kageyama**, Sadamu Takeda**

多孔性配位高分子錯体の細孔中に取り込まれた分子は、有機配位子や金属イオンとの相互作用により細孔の外とは異なる挙動を示すことが知られている。そこで、我々は多孔性配位高分子錯体に取り込まれた分子の細孔中での動的挙動について明らかにすることを目的とし研究を行った。研究対象とした多孔性配位高分子錯体は Y イオンに 1,3,5-ベンゼントリカルボン酸 (H₃BTC) が配位した Y(BTC)(H₂O) · (DMF)_x(H₂O)_y [1] (Fig.1)である。この錯体は分子吸蔵物質であることが報告されており、キラルな構造を有することもわかっている。また、中心金属の Y サイトに Tb³⁺をドーピングした錯体を合成し、キラルな構造と発光特性の関係性や分子吸蔵が発光メカニズムに与える影響についても考察を行った。以下に具体的にを行った実験について述べる。

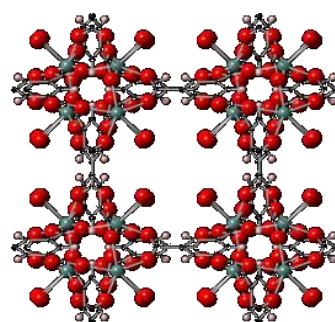


Fig.1 Y(BTC)(H₂O) · (DMF)_x(H₂O)_y

まず N₂、O₂、CO₂ の気体分子雰囲気下で示差走査熱量測定 (DSC 測定) を行い、分子の吸脱着熱を測定し吸脱着過程での細孔中の分子の状態について考察した。測定は合成時に細孔中に取り込まれている DMF および H₂O を 350℃まで加熱することで取り除き、それぞれの気体分子雰囲気下にし、1 気圧下で -150℃まで冷却し、その後温度を上昇させた。Fig.2 は O₂ 雰囲気下の測定結果であるが、降温側では-30℃付近から O₂ 分子の吸着に伴う発熱が観測され、昇温側では-150℃から 50℃にかけてブロードな脱離に伴う吸熱が観測された。CO₂ 雰囲気下でも同様の過程で測定を行った (Fig.3)。O₂ 雰囲気下の場合と同様に降温・昇温過程で発熱・吸熱が観測されが、CO₂ 雰囲気下では CO₂ 分子の脱離に伴うブロードなピークの中に 2 本のシャープな発熱ピークが観測された。この 2 本のシャープな発熱ピークは、細孔中に取り込まれた CO₂ 分子の集合状態の変化によるものと考えている。この測定は、Y(BTC)錯体と同様の構造を有する

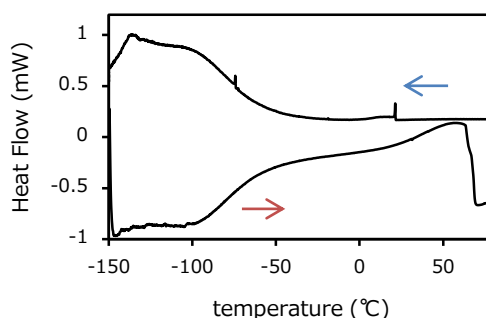


Fig.2 O₂ 雰囲気下 DSC 測定

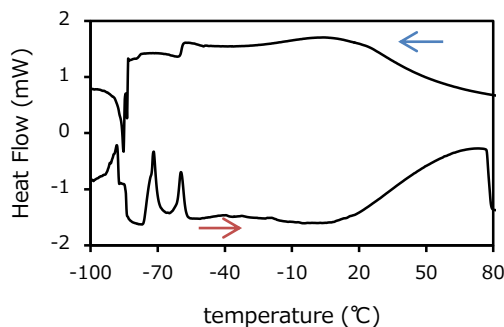


Fig.3 CO₂ 雰囲気下 DSC 測定

Yb(BPT)(H₂O) · (DMF)(H₂O) [2] (BPT = ビフェニル-3,4',5-トリカルボン酸) でも行い、この錯体でも二本のシャープな発熱ピークが観測された。

次に Y(BTC)錯体の Y サイトに Tb³⁺ をドーブした錯体の単結晶を合成し、様々な条件下で発光スペクトル測定を行った。この錯体は空間群が *P4₃22* (もしくは *P4₁22*) でキラルな構造をもち、c 軸方向に右巻きあるいは左巻きのらせん構造を有する。つまり異方性をもつ単結晶では向きにより発光挙動が異なる可能性がある。そこで、単結晶の c 軸方向および a (もしくは b) 軸方向の発光の偏光状態を測定した。測定は励起光を偏光プリズムにより直線偏光として単結晶に入射させ、検出器の前に偏光板を用いた検光子を置き、検光子を回転させることで発光強度変化を蛍光分光器で測定した (Fig.4)。単結晶の c 軸方向および a、b 軸方向からの発光は、どちらの場合も検光子を回転させても発光強度に変化が見られなかった。また、1/4λ位相差板を検光子に用いた場合も発光強度に変化が見られなかったことから、円偏光でもないということがいえる。今回の測定では単結晶からの発光が偏光していることは見出すことができなかった。

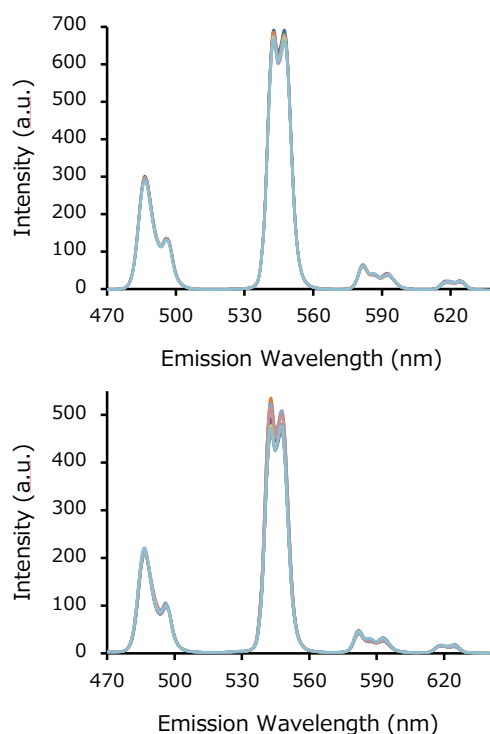


Fig.4 c 軸方向(上)と a(もしくは b)軸方向(下)からの発光の強度変化 (励起光 277 nm)

(検光子を 0~180° まで 30° 毎に回転させて測定し、測定結果を重ね書きしている。)

さらに細孔中に取り込まれた分子の発光メカニズムに与える影響について O₂ および N₂ 分子雰囲気下で発光スペクトル測定を行い考察した。測定は最初に粉末試料を蛍光分光器にセットし、真空中で 100℃まで加熱することで細孔中の H₂O を取り除いた。その試料室内をそれぞれの気体で満たし-20℃まで冷却しながら発光スペクトル測定を行った (Fig.5)。N₂ 雰囲気下で発光スペクトル測定を行った場合、温度を下げて発光強度に大きな変化は見られなかった。O₂ 雰囲気下で発光スペクトル測定を行った場合では、O₂ 分子の消光効果により発光強度は N₂ 雰囲気下に比べて小さくなった。しかし温度を-10℃まで下げると発光強度が大きくなりはじめ、-20℃では O₂ 分子の消光効果がほとんどないほどの発光強度が観測された。詳細については、当日報告を行う。

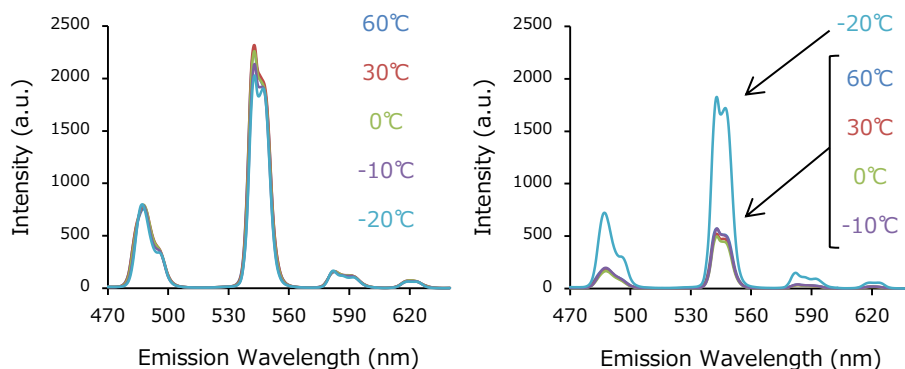


Fig.5 N₂ 雰囲気下(左)と O₂ 雰囲気下(右)の発光強度の温度変化 (励起光 277 nm)

[1] Hai-Long Jiang *et al*, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 10001. [2] Zhiyong Guo *et al*, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 5551.