

Re(V) 錯体を構築素子とする新規多孔性配位高分子の ゲスト応答的発光特性と構造の相関

九大院理

○笹木健太, 山手瞳, 三浦大樹, 芳野遼, 大場正昭

Correlation between Guest Responsive Luminescent Property and Structure of Porous Coordination Polymers using Re(V) Building Unit

○Kenta Sasaki, Hitomi Yamate, Hiroki Miura, Haruka Yoshino, Masaaki Ohba
Department of Chemistry, Graduate School of Science, Kyushu University, Japan

【Abstract】 Porous coordination polymers (PCPs) with ordered structures and various functions have attracted much attention. In this work, we report newly synthesized luminescent PCPs, $\{[M^{II}(\text{MeOH})_2][M^{II}(\text{3ppy})_2][\text{Re}^{\text{V}}\text{N}(\text{CN})_4(\text{3ppy})_2] \cdot 2\text{MeOH}\}$ ($M = \text{Zn}$ (**ZnRe_MeOH**), Cd (**CdRe_MeOH**); 3ppy = 3-phenylpyridine). These compounds are isomorphous and form 2-D sheet structures extended by Re-CN-M linkages. Luminescent $[\text{Re}^{\text{V}}\text{N}(\text{CN})_4]^{2-}$ building unit^[1] employed here has a potential for guest-responsive luminescent change which is linked with structural change, because its emission is originated from d-d transition. The guest-responsivity was evaluated by using desolvated guest-free samples, **ZnRe** and **CdRe**. **ZnRe** showed lime green emission around 530 nm, but did not have notable guest-responsivity, whereas the emission peak (510 nm) of **CdRe** was red-shifted of 50 nm with showing yellow emission in response to MeOH and EtOH. This was because of the structural change where MeOH or EtOH coordinated to **CdRe** not to **ZnRe**. The different guest-responsivity and selective sensing were discussed based on differences in the structures and the nature of M^{II} .

【序】 多孔性配位高分子は、適切な金属イオンと有機配位子を組み合わせることで、規則的な骨格構造と機能性を設計可能であることから、次世代の多孔性材料として注目を集めている。本研究では、構造変化に対応した発光変化を目指して、d-d 遷移由来の発光を示す $[\text{Re}^{\text{V}}\text{N}(\text{CN})_4]^{2-}$ イオンを構築素子として多孔性構造に組み込むことを発案した。さらにゲスト分子を包接するための十分な空間を構築するために、嵩高い配位子 3-phenylpyridine (3ppy) を Re(V) の軸配位子として導入することで、二種類の新規発光性 PCPs $\{[M^{II}(\text{MeOH})_2][M^{II}(\text{3ppy})_2][\text{Re}^{\text{V}}\text{N}(\text{CN})_4(\text{3ppy})_2] \cdot 2\text{MeOH}\}$ ($M = \text{Zn}$ (**ZnRe_MeOH**), Cd (**CdRe_MeOH**) の合成に成功した。これらの PCPs は二次元シート構造を形成しており、ゲスト分子に依存して発光および構造変化を示した。

【方法 (実験・理論)】 $(\text{PPh}_4)_2[\text{Re}^{\text{V}}\text{N}(\text{CN})_4\text{MeOH}] \cdot 3\text{MeOH}$ と 3ppy の MeOH 溶液と、 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ または $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ の水溶液の液相拡散法により、**ZnRe_MeOH** および **CdRe_MeOH** の単結晶が得られ、単結晶 X 線構造解析によってこれらの構造を同定した。また、上記の溶液を攪拌しながら混合させることで、バルクサンプルが薄黄色粉末として得られた。これを 100 °C で加熱真空処理した脱溶媒後のサンプル、**ZnRe** と **CdRe** に対して、蒸気拡散法によってゲスト分子を吸着させた。ゲスト分子を吸着させた各サンプルに対して、励起波長 365 nm における発光スペクトルおよび粉末 X 線回折測定により、ゲスト吸着前後における発光変化と構造変化を確認した。さらに、MeOH 吸着測定によって、**ZnRe** と **CdRe** のゲスト吸着における発光変化の違いを調べ、構造変化との相関を考察した。

【結果・考察】 単結晶 X 線構造解析より、**ZnRe_MeOH** と **CdRe_MeOH** は、**Re-CN-M** 結合で伸展した二次元シート構造を持ち (Fig. 1)、構造内に M^{II} イオンの軸位に **MeOH** が配位した ($M1^{II}$) と **3ppy** が配位した ($M2^{II}$)、の配位環境の異なる M^{II} サイトが存在することが確認された。脱溶媒後のサンプル **ZnRe** は 530 nm の発光を示したが、有機溶媒を蒸気拡散させても、発光および構造の顕著な変化は見られなかった。一方で、**CdRe** は緑色 (510 nm) の発光を示し、**MeOH** と **EtOH** の蒸気拡散によって、発光ピークが黄色 (560 nm) へ 50 nm レッドシフトした (Fig. 2)。粉末 X 線回折パターンの変化からは、**CdRe** への **MeOH** と **EtOH** の吸着に伴って、二次元シート構造の面間距離の拡張が確認された。また、**CdRe** の **MeOH** 吸着測定において、低圧領域での速やかな吸着および発光色の変化、ならび吸着ヒステリシスを有する化学吸着的な挙動が観測された。この結果より、脱溶媒により生じた配位不飽和な Cd^{II} に **MeOH** 分子が配位することによって、発光および構造変化が起きていることが示唆された。さらに、**CdRe** は **MeOH** と **EtOH** 以外の配位性溶媒 (1-PrOH, 2-PrOH, H_2O , Acetone, MeCN) に対しては発光および構造変化は示さず、非配位性溶媒 (benzene, toluene, chloroform, dichloromethane) に対しても応答しなかった。この選択的な応答は、近傍に **3ppy** が存在するために空間が制限され、かつ疎水的な環境にある配位不飽和な Cd^{II} 部位に対する、サイズ選択的なゲスト分子の配位に起因する。**CdRe** への **MeOH** および **EtOH** の吸脱着を繰り返し行ったところ、可逆的に発光および構造が変化し、構造ならびに結晶性を保持していたため、**MeOH** と **EtOH** のみに応答する選択的なセンシング材料としての応用も期待できる。**MeOH** と **EtOH** 吸着に伴う粉末 X 線回折パターンおよび IR スペクトルの変化から、**CdRe** へのゲスト分子の配位により構造変化が誘起され、**NC-Re-CN** の面内角度が大きくなっていることが示唆された。これらの結果と DFT 計算から、**CdRe** の発光は Re^V の d-d 遷移に由来し、構造変化により Re^V の d_{xy} 軌道と縮退した d_{xz}, d_{yz} 軌道間のエネルギー差が小さくなることで、ゲスト吸着に伴って発光が緑色 (510 nm) から黄色 (560 nm) へと変化するメカニズムが明らかとなった。また、同じ d^{10} 金属イオンである Zn^{II} と Cd^{II} を用いた類縁体において、**ZnRe** と **CdRe** でゲスト応答性に大きな違いがある理由としては、イオン半径がより大きい Cd^{II} で二次元シートのゆがみが大きくなるため、ゲスト分子が容易にアクセスできる空間が確保できたことが挙げられる。以上のように、新規の二次元型発光性 PCPs の合成、およびゲスト選択的な発光および構造変化に成功した。

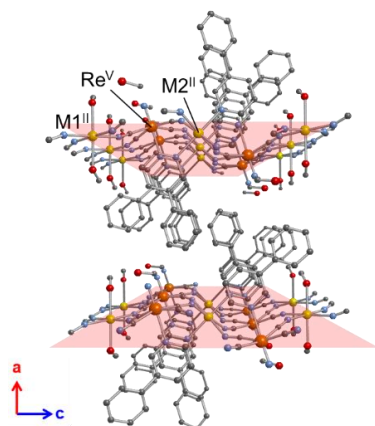


Fig. 1 Structure of **MRe** ($M = Zn/Cd$).

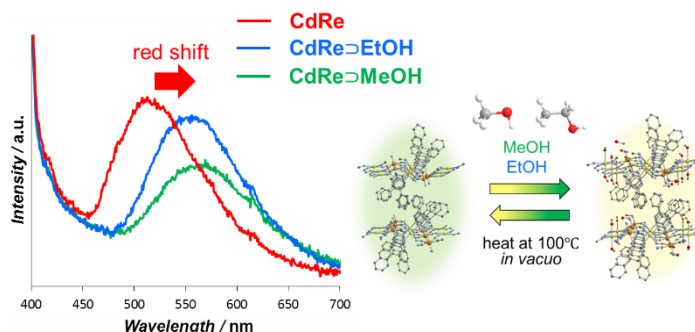


Fig. 2 Emission spectra ($\lambda_{ex} = 365$ nm) and schematic view of guest responsiveness of **CdRe**.

【参考文献】

- [1] H. Ikeda, A. Shinohara *et al.*, *Inorg. Chem.* **51**, 12065 (2012).