

電荷移動機能を持つ多孔性金属錯体の合成

(京大院・工¹、九大院・総合理工²) ○下村 悟¹、松田 亮太郎²、北川 進¹

【序】金属イオンと有機配位子からなる多孔性金属錯体は、優れた設計性と構造規則性、高い空隙率を有しており、吸着や分離、不均一触媒など、さまざまな機能を発現する新規材料として注目を集めている。これらの機能は、ホストである多孔性金属錯体と、導入されるゲスト分子との間の相互作用に起因しており、ホスト-ゲスト間の相互作用が多孔性金属錯体の機能発現に深くかかわっているということが知られている。これまでホスト-ゲスト間の相互作用は、主にファンデルワールス力が担っていたが、近年の研究では、その高い設計性をいかし、水素結合可能な部位や配位不飽和な金属イオンなどを導入することで、細孔表面を修飾し、新たに水素結合や配位結合といった相互作用をホスト-ゲスト間に形成させ、それによって新しい機能を発現させたり、これまでの機能をより向上させたりすることを試みてきた。一方、電荷移動相互作用は、生体内の分子認識や触媒作用など、さまざまな機能を形成するうえで重要な役割を果たしている。この電荷移動相互作用をホスト-ゲスト間相互作用として導入することができれば、これまでに無い、新しい機能の発現が期待されるため、多くの研究がなされているが、その事例はいまだ少ない。

そこで本研究では、電子的に柔軟な有機分子である TCNQ を配位子として用いることで、細孔表面を修飾し、ホスト-ゲスト間に電荷移動相互作用を形成する多孔性金属錯体の合成を試みた。

【実験】7,7,8,8-tetracyano-*p*-quinodimethane (TCNQ)のLi塩と硝酸亜鉛六水和物、4,4'-bipyridine (bpy)のメタノール溶液をゆっくり拡散させて混合することにより、 $\{[\text{Zn}(\text{TCNQ})\text{bpy}] \cdot 6(\text{CH}_3\text{OH})\}_n$ (1)の単結晶化に成功し、単結晶X線構造解析を行った。そこから得られた結晶構造とIRスペクトル測定の結果から、錯体1を構成しているTCNQの電荷状態を同定した。また、メタノールと他のゲストとの交換に伴う結晶相転移を単結晶X線構造解析により観測し、その際のホスト骨格の安定性と色の変化について考察を行った。さらに、一部のゲストに交換された錯体1について、インピーダンス測定を行った。

【結果と考察】錯体1中の Zn^{II} イオンはequatorial位に四つのTCNQが、axial位に二つのbpyが配位した配位環境を有しており、TCNQと Zn^{II} イオン

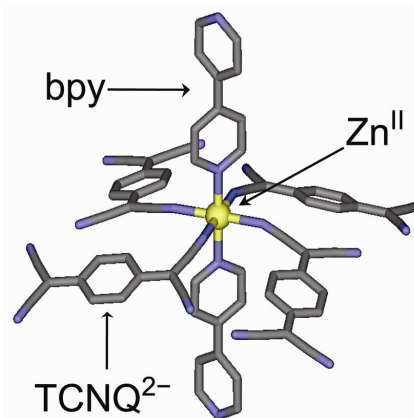


図1. 錯体1中の Zn^{II} 周りの配位環境

とで二次元レイヤーを形成し、これにbpyがピラー配位子として存在することで、三次元のピラードレイヤー構造を形成していることがわかった。錯体1は二次元的に広がった $3.4 \times 5.9 \text{ \AA}^2$ の細孔を有していることがわかった。構造解析によって得られた錯体1中のTCNQの分子内結合長と、IRスペクトルから、TCNQの電荷状態が -2 価であることを確認した。

1は空気中ではゲ

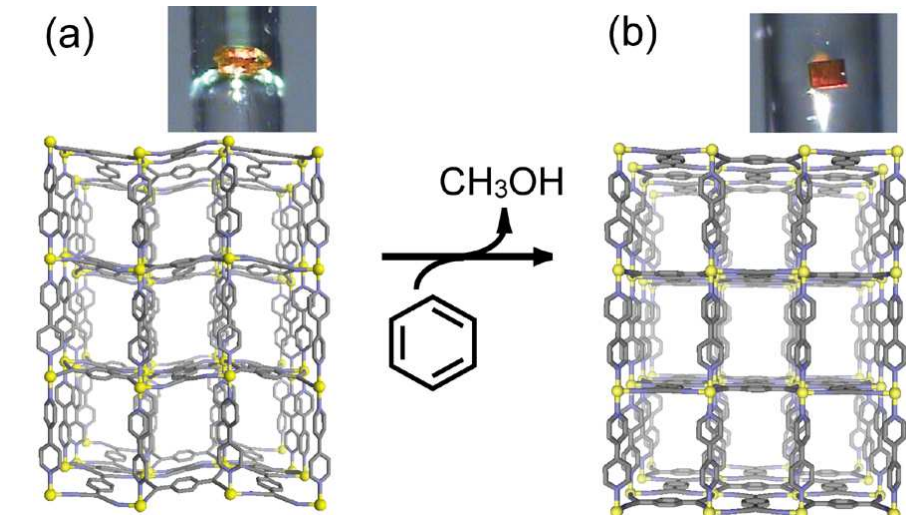


図2. 錯体1のゲスト交換による構造相転移と結晶の色(a)合成直後 (b)ゲスト交換後(メタノール-ベンゼン)

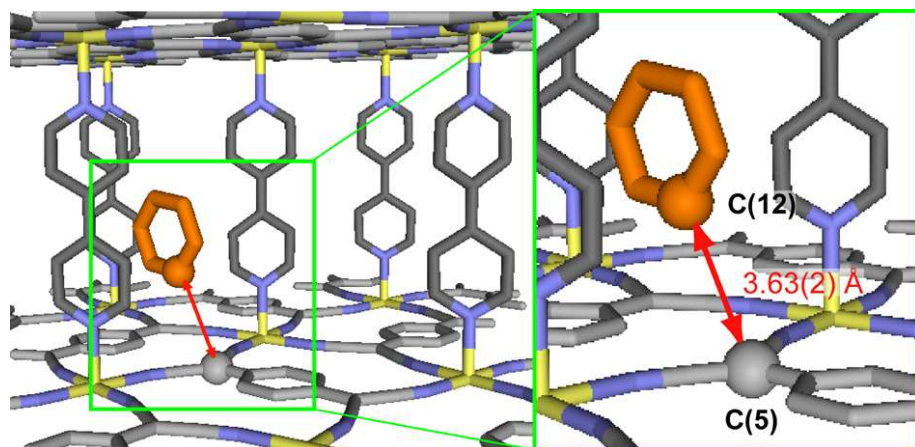


図3. 結晶中のベンゼンとTCNQとの炭素間距離

ストを放出すると同時に構造が崩壊してしまうが、合成直後にゲストとして取り込まれているメタノールをベンゼンと交換することによって、構造が相転移するとともに、構造が安定化され、さらに、結晶の色が黄色から赤色へと変化することを確認した。相転移後の結晶構造から、ベンゼンとTCNQとの炭素間距離が近いこと、また、TCNQ側の炭素は高い電子密度を有していることから、ベンゼンとホストとの間に何らかの電子的な相互作用が存在することが示唆された。他の芳香族分子も同様の現象がみられ、さらに、ゲストとなる芳香族分子の電子吸引性に依存して色が変わることを見出した。ゲスト交換後のUVスペクトルを測定したところ、ゲストの電子吸引性が上昇するとともに、400-500nm付近の吸収帯が高波長側へシフトすることを確認した。これらの結果から、ゲストである芳香族分子はホストである錯体1との間に電荷移動相互作用を形成していることが示唆された。インピーダンス測定からニトロベンゼンを内包した錯体1は半導体的挙動を示すことがわかった。