

Studies on Guest-responsive Luminescence Properties of Coordination Polymers Based on Nitridotetracyanorhenate(V) Ion

三浦, 大樹

<https://doi.org/10.15017/2534377>

出版情報 : 九州大学, 2019, 博士 (理学), 課程博士
バージョン :
権利関係 :

氏 名	三浦 大樹				
論 文 名	Studies on Guest-responsive Luminescence Properties of Coordination Polymers Based on Nitridotetracyanorhenate(V) Ion (ニトリドテトラシアノレニウム(V)イオンを用いた配位高分子のゲスト応答的光特性)				
論文調査委員	主 査	九州大学	理学研究院	教授	大場 正昭
	副 査	九州大学	理学研究院	教授	酒井 健
	副 査	九州大学	理学研究院	教授	恩田 健
	副 査	九州大学	理学研究院	准教授	大谷 亮

論 文 審 査 の 結 果 の 要 旨

多孔性配位高分子 (Porous Coordination Polymers: PCPs) は、金属イオンと無機・有機配位子の配位結合から構築される多孔性化合物群であり、柔軟な骨格構造や設計・修飾可能な規則的細孔など、従来の多孔性物質にはない特徴を有する。近年、この細孔機能に注目して気体の貯蔵・分離、不均一触媒やドラッグデリバリーなどへの応用研究が精力的に展開されている。PCPs は構成成分を適切に選択することにより、骨格構造に構築素子由来の化学的・物理的性質を合理的に組み込むことで、細孔機能と物性が連動した機能の発現が可能である。本論文は、特定のゲスト分子に応答する視認性の高い発光特性変換に着目し、(1) d-d 遷移由来の発光を示すニトリドテトラシアノレニウム (V) 錯体 $[\text{Re}^{\text{V}}\text{N}(\text{CN})_4]^{2-}$ の PCPs 骨格への発光性構築素子ならびにゲスト応答性部位としての組み込み手法の確立、および (2) ゲスト分子の吸脱着に伴う Re^{V} 周りの配位構造変化による d 軌道のエネルギー変化を利用したゲスト応答機能の発現、を目指した研究をまとめたものである。各章の内容及び審査結果について以下に示す。

第一章では、三次元型発光性 PCP のゲスト応答的発光特性について研究した。発光性の構築素子 $[\text{ReN}(\text{CN})_4]^{2-}$ を Zn^{2+} と反応させることにより、 Re-CN-Zn 架橋構造が三次元的に展開した閃亜鉛型構造を有する新規発光性 PCP $\{\text{Zn}^{\text{II}}[\text{Re}^{\text{V}}\text{N}(\text{CN})_4] \cdot n\text{solvent}\}$ (**ZnRe**) の合成に成功した。**ZnRe** は常温常圧における紫外光照射により、黄緑色 ($\lambda_{\text{max}} = 530 \text{ nm}$) の発光を示すが、アセトン、アセトニトリル、メタノール、エタノール、水などのゲスト分子を吸着すると、 $[\text{ReN}(\text{CN})_4]^{2-}$ 自体では観測されない顕著で幅広い波長の発光変化 ($\lambda_{\text{max}} = 493\text{--}531 \text{ nm}$) を示すことを見出した。また、骨格構造の親和性と細孔サイズにより、芳香族化合物は吸着せず、発光波長も変化しないことを確認した。ゲスト吸脱着に伴う IR スペクトルおよび粉末 X 線回折パターンの変化から、骨格構造、ゲスト分子の形状と性質および発光波長の相関関係について考察し、この発光波長の変化は、 $[\text{ReN}(\text{CN})_4]^{2-}$ の Re へのゲスト分子の配位に伴う C-Re-C 結合角の変化による d 軌道のエネルギー準位の変化を反映していることを明らかにした。また、最も顕著な発光波長シフトを示すアセトンへの応答に対しては、粒子サイズ依存性および濃度依存性を調べ、固気系での応答において、現状で 200 ppm までの検出が可能であることを確認した。本研究は、発光性 PCP の合理的な構築法を確立し、PCP の柔軟な構造を利用した高視認性のゲスト応答機能の発現において、ゲスト応答機構に関する重要な指針を与える重要な成果である。

第二章では、より柔軟なゲスト応答空間の構築を目指して、PCPsの構成成分に補助配位子としてピリジン誘導体を導入することで、二次元型PCPs {[Zn^{II}(L)₂][Re^VN(CN)₄(L)]} (**ZnRe-L**; L = pyridine (py), 3-chloropyridine (Clpy)) を合成し、その発光特性を評価した。単結晶 X 線構造解析より、**ZnReL** は Re-CN-Zn 結合が四方向に展開した二次元シート構造を形成し、シート内の Zn および Re の配位不飽和部位には補助配位子 L が配位しており、シート内およびシート間での L 同士が π-π 相互作用していることを確認した。**ZnRe-L** は d-d 遷移由来の黄緑色発光を示したものの、強固な π-π 相互作用のために構造柔軟性が抑制され、ゲスト吸着に伴う構造および発光変化は観測されなかった。一方で、**ZnRe-py** を磨り潰すと、結晶性の低下とともに発光色が橙色に変化する発光性メカノクロミズムを示すことを見出した。粉末 X 線回折、熱重量測定および発光測定から、この磨り潰したサンプルを溶媒蒸気に曝すと部分的に結晶性と発光特性が回復することを確認し、可逆的なゲスト応答性の発現に成功した。以上、本研究は、発光性の二次元型 PCP において、シート間構造を利用して発光性メカノクロミズムを発現させる手法を見出し、ゲスト応答的発光の発現に成功した点で価値ある成果を挙げた。

第三章では、より柔軟な構造によるゲスト応答性の発現を目指して、嵩高い補助配位子を導入した前駆体錯体を用いて、一次元型 CPs {[M^I(PPh₃)₂]₂[Re^VN(CN)₄(MeCN)]·*n*solvent} (**MRe**; M^I = Cu, Ag) を合成し、その発光特性を評価した。単結晶 X 線構造解析より、**MRe** は M^I の *cis* 位に2つの Re-CN-M 結合が形成され、一次元リボン型構造を構築していることを明らかにした。**MRe** は固体では黄緑色発光を示すが、ゲスト分子に対する応答は示さなかったが、ジクロロメタン DCM に溶解し、橙色発光を示すことを見出した。溶液状態で [Re^VN(CN)₄]²⁻ 由来の発光を示すのは初めての例であり、可溶性の PCP としても稀なサンプルである。ESI-MS 測定の結果から、溶液中では構造が分解しているが、オリゴマー状態において Re-CN-M^I 結合は保持されており、この結合によってシアノ基による振動失活を抑制することで発光が観測されると結論付けた。この溶液を乾固させたアモルファス粉末が、アセトニトリルに対して選択的に発光色と結晶性の回復を示すことを確認し、この応答性が M^I 上に補助配位子 PPh₃ によって形成される空間のサイズと親和性に依存することを示した。本研究では、発光性 CPs を低次元化することで可溶化に成功し、溶液からアモルファス固体を経るゲスト応答機構を見出した点で、優れた成果を挙げた。

以上の結果は、発光性単核錯体 [ReN(CN)₄]²⁻ を構築素子として一次元から三次元の集積構造を合理的に構築し、柔軟な構造を利用したゲスト応答的発光機構を提案しており、細孔機能と骨格構造の物性・機能を連動させる複合機能材料を開発する上で重要な研究指針を与えるものであり、卓越した研究業績と認められる。よって、本研究者は博士（理学）の学位を受ける資格があるものと認める。