

1. 氏名	河野 正規
2. 所属機関	東京工業大学 理学院
3. 研究題目	非平衡を利用した機能性ネットワーク錯体の創生
4. 研究の目的:	<p>本研究では、メタン型の対称性を有する 4-ピリジル配位子などと様々な金属コネクタを用いる細孔性ネットワーク錯体の構築法を基盤として、まず、4本の結合を形成可能な四座配位子を配位部位の位置を変えた配位子を合成し、金属イオンとのネットワーク形成に与える影響を非平衡条件下で多角的に検討し、配位子の対称性を制御することによる新規細孔性ネットワーク錯体を合成する一般的手法を確立する。さらに非平衡下で構築されたネットワーク錯体は、細孔サイズが大きくかつ相互作用部位を有していることが期待されることから、選択的ゲスト認識や一般的には進行し難い反応や基質選択的な反応の実現を目指す。その際、ミリ秒オーダーで X 線回折データを測定できる検出器を用いて細孔内の反応の逐次観測を行うことで細孔内での反応途中の中間体の構造情報を取得し、新規反応の開拓およびさらに高度な反応場の設計を行い、革新的細孔内反応を実現する。</p>
5. 研究の内容(手法、経過、評価など。書ききれない場合には、同一様式のページを追加してください。):	<p>当研究室ではこれまでメタン型配位子 (4-TPPM = tetra-4-(4-pyridyl)phenylmethane や 3-TPPM = tetra-4-(3-pyridyl)phenylmethane) と CuI クラスタを組み合わせ、熱 DMSO 溶液から冷却速度を変えることで速度論的/熱力学的にそれぞれ異なる骨格を持つネットワーク錯体を得ている。<sup>1)2)</sup>この速度論的組立によりヨウ化物イオンをもつ相互作用性細孔を創生できる。<sup>3)</sup>本報告書では 4-TPPM に焦点を絞りハロゲン種の違いによって細孔の相互作用を変えることを目的に CuBr クラスタ <math>[\text{Cu}_4\text{Br}_4(\text{PPh}_3)_4]</math> を用いた速度論的組立を行った結果を記載する。得られた速度論的ネットワーク錯体は、573 K で相転移を起こし強い発光への変調が観測された。そこで、この発光変調の由来を調べるため、構造解析を行ったところ、<math>\text{CuBr}_2^-</math> アニオンをゲストとして持つカチオン性のネットワーク <math>[\text{Cu}(\text{TPPM})_4]^+</math> であることが判明した。この発光の起源を探るため、別のハロゲン種でアニオン種のみ異なる同形ネットワーク錯体の合成も行い、ネットワークの骨格とそのゲストアニオンとの間での電荷移動相互作用を分光実験的、量子化学計算の両側面から明らかにした (Fig. 2)。</p>

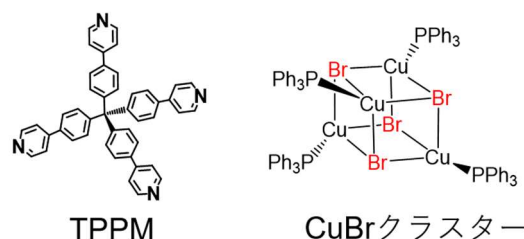


Fig. 1 配位子と金属クラスタ

## 5. 研究内容の続き

速度論的/熱力学ネットワーク錯体の合成のために 4-TPPM と臭化銅キュバン型錯体  $[\text{Cu}_4\text{Br}_4(\text{PPh}_3)_4]$  を 180 °C の DMSO に溶解させ、室温までの冷却速度を急冷とすることで速度論的ネットワーク ( $\text{Cu}_2\text{Br}_2$  dimer: Network 1) を、徐冷とすることで熱力学的に安定なネットワーク ( $\text{CuBr}$  Helical: Network 2) をそれぞれ得た。この Network 1 は 573 K で真空下加熱すると相転移を起こし新たな構造を持つネットワーク錯体 ( $\text{CuBr}_2$  @Cu-Net: Network 3) が得られた。このネットワークの構造は単結晶/粉末構造解析によって決定した。また、Network 3 との比較のため、同じ骨格を持つネットワーク ( $\text{CuCl}_2$  @Cu-Net: Network 4) を TPPM と  $\text{CuCl}$  を 180 °C の DMSO に溶解させ、室温まで冷却することで合成した。光物性評価 (UV-vis、発光スペクトル、発光寿命、発光量子収率) を Network 3 と Network 4 について行い、また結晶構造を用いた TD-DFT 計算により電子遷移に対するゲストアニオンの寄与について調べた。

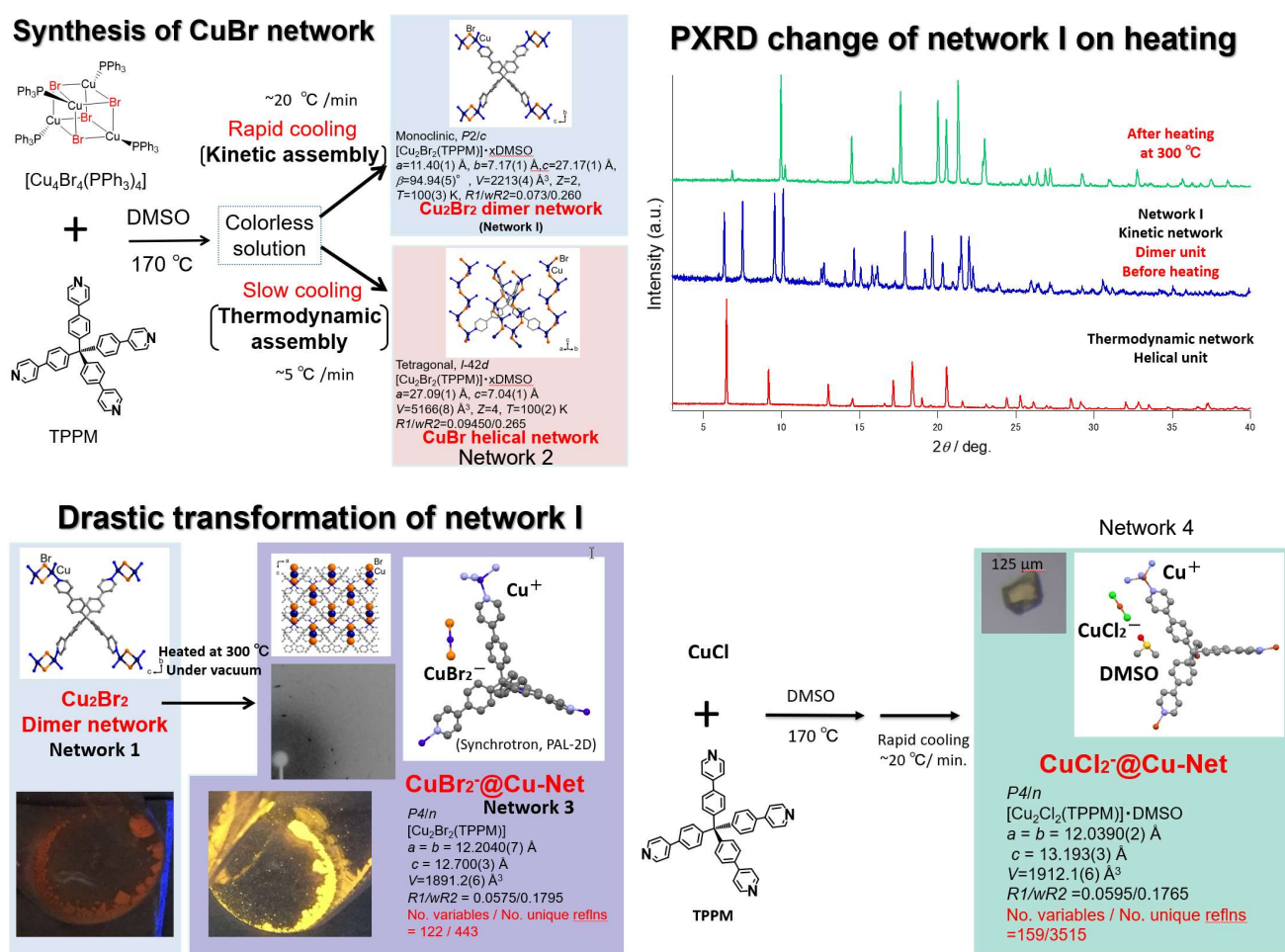


Fig. 2 X 線回折実験のまとめ

## 6. 研究の成果と結論、今後の課題:

### 4-TPPM を用いたネットワークの構造

構造解析の結果、Network 1 は  $\text{Cu}_2\text{Br}_2$  dimer ユニットの、Network 2 は  $\text{CuBr}$  helical ユニットの有する構造であった(Fig. 2)。Network 1 の加熱による構造変化により Network 3 が得られ、加熱前の  $\text{Cu}_2\text{Br}_2$  dimer ユニットの部分から  $\text{CuBr}_2$  が脱離し、ゲストアニオンとして存在するようになり、四配位  $\text{Cu}$  をもつカチオンネットワークに変換されたことを単結晶/粉末 X 線構造解析により明らかにした。また、Network 4 は  $\text{CuCl}_2$  がカウンターアニオンとして存在するが、溶媒である DMSO も含まれている。ただし、ネットワークの骨格とゲストアニオンの位置について Network 3 と Network 4 は重なっていた。

### 空間を介した電荷移動相互作用の解明

ネットワークの骨格とゲストアニオンの間の相互作用の解明のため Network 3 と Network 4 の分光測定、量子化学計算での比較を行った。

光物性評価は吸収・発光波長・発光寿命及び発光量子収率の測定をすべて固体で行った。(Table 1)

Network 3 では発光量子収率 13.2% と高発光が観測された。Network 3 と Network 4 の吸収スペクトルの極大波長とバンド幅の違いから、カウンターアニオンが遷移に影響を及ぼしている可能性が示唆された。(Fig. 3)

また、TD-DFT 計算からも振動子強度の大きい遷移の中にゲストアニオン上の軌道の寄与も見られ、空間を介したゲスト-ホスト電荷移動の存在が明らかになった。

以上の結果を *Inorg. Chem.* で発表した。<sup>4)</sup>

### 今後の課題

実験室系で Network 3 の励起状態の構造を検討するために光定常状態での X 線回折実験を行ったが、回折強度の変化は観測されなかった。そこで  $\mu$  秒オーダーでのポンププローブ法による時分割 X 線回折測定の予備実験を KEK AR で行った。シングルバンチモードを用いた粉末 X 線回折の予備実験では光照射前後での有意な強度変化を観測することに成功した。技術的には励起状態の回折データを測定できる目途が立ったことから、今後本手法により励起構造の決定を行う予定である。

### 【参考文献】

- 1) H. Kitagawa, H. Ohtsu, M. Kawano, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2013**, *52*, 12395-12399.
- 2) H. Ohtsu, M. Kawano, *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 8818-8829.
- 3) H. Kitagawa, H. Ohtsu, A. J. Cruz-Cabeza, M. Kawano, *IUCrJ*, **2016**, *3*, 232-236.
- 4) H. Ohtsu, M. Okuyama, T. Nakajima, M. Iwamura, K. Nozaki, D. Hashizume, M. Kawano, *Inorg. Chem.*, **2021**, *60*, 9273-9277.

Table 1

	$\lambda_{\text{abs}}$ (nm)	$\lambda_{\text{em}}$ (nm)	$\tau$	$\Phi_{\text{em}}$
Network 3	269, 384	577 <sup>a)</sup>	1.08 ns, 0.99 $\mu$ s	0.132
Network 4	269, 376	617 <sup>b)</sup>	4.22 ns, 0.37 $\mu$ s, 0.82 $\mu$ s	0.016

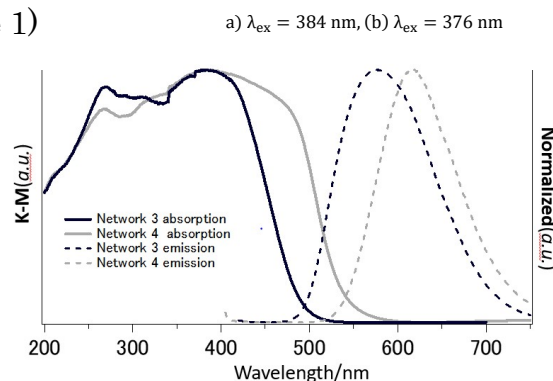


Fig. 3 吸収・発光スペクトル

## 7. 成果の価値

7.1.学術的価値:速度論的に生成した  $\text{Cu}_2\text{Br}_2$  をコネクターとするネットワーク錯体を真空下で加熱することにより固体状態で  $\text{Cu}^+$  をコネクターとするネットワーク骨格と  $\text{CuBr}_2^-$  をゲストする大きな構造変化を明らかにし、ネットワーク錯体の動的自由度が減少したことにより発光量子収率が大きく増加することが分かった。今回、構造を明らかにすることにより従来の MLCT だけでなく、ゲストからホストへの空間を介した CT が誘起されていることを分光学的データと理論計算により初めて解明した。本研究により強発光性ネットワーク錯体の設計指針が得られたことは意義深い。

7.2.社会的価値:超弾性や溶媒蒸気・機械的刺激・光などの外部刺激により様々な応答性を示すことが知られている「ソフトクリスタル」と呼ばれる材料は日本発の研究領域であり、世界から大きく注目され始めている。ソフトクリスタルはその刺激応答性などの特徴により新規センサー材料として注目されている。今回の研究結果から構造変化を伴うことにより大きく発光特性が変化すること、そのメカニズムを解明できたことは、今後分子レベルでの材料開発への設計指針となり、目的に応じた柔軟な材料設計が可能になり、産業界に大きく貢献できる結果と言える。

### 7.3.研究成果:

#### ・「研究論文(原著)」

- 1) H. Ohtsu, M. Okuyama, T. Nakajima, M. Iwamura, K. Nozaki, D. Hashizume, M. Kawano, "Through-Space Charge Transfer in Copper Coordination Networks with Copper-Halide Guest Anions.", *Inorg. Chem.*, **2021**, 60, 9273–9277.
- 2) H. Ohtsu, J. Kim, T. Kanamaru, D. Inoue, D. Hashizume, M. Kawano, "Stepwise Observation of Iodine Diffusion in a Flexible Coordination Network Having Dual Interactive Sites.", *Inorg. Chem.*, **2021**, 60,17,13727–13735.
- 3) Y. Wada, H. Ohtsu, P. M. Usov, B. Chan, K. Deekomwong, M. Kawano, "Multi-interactive coordination network featuring a ligand with topologically isolated  $p$ -orbitals.", *Inorg. Chem.*, **2021**, 60, 17858–17864.

#### ・「国際会議発表」

Y. Wada, Hiroyoshi Ohtsu, Pavel M. Usov, Masaki Kawano "Multi-interactive coordination network featuring a ligand with topologically isolated  $p$ -orbitals" *Acta Cryst.* (2021). A77, C737.

#### ・「特許」

該当なし

#### ・「受賞」

該当なし