

(様式第 5 号)

発光性配位高分子のアンモニア吸着過程における局所構造観測

Observation of local structure along with ammonia adsorption for a luminescent coordination polymer

山神 光平¹, 芳野 遼²

Kohei Yamagami¹, Haruka Yoshino²

沖縄科学技術大学院大学¹, 九州大学理学府²

OIST¹, Grad. of Sci., Kyusyu Univ.²

- ※ 1 先端創生利用（長期タイプ）課題は、実施課題名の末尾に期を表す（Ⅰ）、（Ⅱ）、（Ⅲ）を追記してください。
- ※ 2 利用情報の公開が必要な課題は、本利用報告書とは別に利用年度終了後 2 年以内に研究成果公開（論文（査読付）の発表又は研究センターの研究成果公報で公表）が必要です（トライアル利用を除く）。
- ※ 3 実験に参加された機関を全てご記載ください。
- ※ 4 共著者には実験参加者をご記載ください（各実験参加機関より 1 人以上）。

1. 概要（注：結論を含めて下さい）

本課題は、d-d 遷移由来の発光を示す五配位錯体である $[\text{ReN}(\text{CN})_4]^{2-}$ を多孔性配位高分子(PCP)の構築素子として組み込まれた、アンモニア(NH_3)吸脱着によって赤色-緑色の発光変化を示すゲスト応答性一次元型 PCP $\{[\text{Cd}^{\text{II}}(\text{terpy})][\text{Cd}^{\text{II}}(\text{terpy})(\text{MeOH})][\text{Re}^{\text{V}}\text{N}(\text{CN})_4(\text{MeOH})][\text{Re}^{\text{V}}\text{N}(\text{CN})_4\cdot\text{MeOH}\}(\text{terpy} = 2,2';6'2''\text{-terpyridine})$ に対して、 NH_3 ガス雰囲気下における *in situ* XAFS スペクトルを測定し、ガス吸脱着過程における Cd^{II} , Re^{V} の局所構造変化に関する情報を得ることを目的とする。 $\text{Re } L_{2,3}$ 端と $\text{Cd } K$ 端 XANES スペクトルから可逆的な NH_3 ガス圧依存性が観測されず、試料に対して均一な NH_3 ガス封入が達成されていなかったことが原因であると考えている。

(English)

In order to obtain information on the local structural changes of Cd^{II} and Re^{V} during gas adsorption and desorption, *in situ* XAFS was conducted on a guest-responsive one-dimensional porous coordination polymers (PCP) $\{[\text{Cd}^{\text{II}}(\text{terpy})][\text{Cd}^{\text{II}}(\text{terpy})(\text{MeOH})][\text{Re}^{\text{V}}\text{N}(\text{CN})_4(\text{MeOH})][\text{Re}^{\text{V}}\text{N}(\text{CN})_4\cdot\text{MeOH}\}(\text{terpy} = 2,2';6'2''\text{-terpyridine})$ under NH_3 gas. No reversible NH_3 gas pressure dependence was observed in the $\text{Re } L_{2,3}$ and $\text{Cd } K$ edges XANES spectra, which we consider that a uniform NH_3 gas inclusion was not achieved for the samples.

2. 背景と目的

金属イオンと有機配位子から構築される多孔性配位高分子 (PCP) は、新規の吸着材料として注目されている物質であり、活性炭、ゼオライトなどの多孔性材料には見られない柔軟かつ設計可能な高規則性細孔空間を有する。PCP に関する研究の多くは、主にその合成法や吸着特性の評価に重きを置いているが、申請者のグループでは PCP の細孔機能と骨格物性の連動メカニズムに着目し、独自の視点で研究を展開している。具体的には、d-d 遷移由来の発光を示す五配位錯体である $[\text{ReN}(\text{CN})_4]^{2-}$ を PCP の構築素子として組み込むことで、これまでにアンモニア (NH_3) 吸脱着によって赤色-緑色という非常に幅広い発光変化を示す柔軟なゲスト応答性一次元型 PCP $\{[\text{Cd}^{\text{II}}(\text{terpy})][\text{Cd}^{\text{II}}(\text{terpy})(\text{MeOH})][\text{Re}^{\text{V}}\text{N}(\text{CN})_4(\text{MeOH})][\text{Re}^{\text{V}}\text{N}(\text{CN})_4\cdot\text{MeOH}\} (\mathbf{1_MeOH}; \text{terpy} = 2,2';6'2''\text{-terpyridine})$ の合成に成功している。

これまでに我々は合成した $\mathbf{1_MeOH}$ の構造を単結晶 X 線構造解析から明らかにし、 Cd^{II} , Re^{V} のそれぞれが異なる配位環境を有していることを見出した。また、発光特性を調べた結果、 $\mathbf{1_MeOH}$ は黄色 ($\lambda_{\text{em}} = 564 \text{ nm}$)、脱溶媒状態の $\mathbf{1}$ は緑色 ($\lambda_{\text{em}} = 528 \text{ nm}$) の発光を示すことが分かった。また、 $\mathbf{1}$ のゲスト分子としてアンモニア (NH_3) を用いると、多段階的な吸脱着が観測され、発光色は赤-緑色

($\lambda_{em} = 650\text{-}523\text{ nm}$) という劇的な変化を示した。この発光変化のメカニズムについてはピコ秒-マイクロ秒オーダーにおける時間分解発光スペクトル (TR-PL) 測定から考察し、発光中心である $[\text{ReN}(\text{CN})_4]^{2-}$ ユニットの振動励起状態が NH_3 の圧力 (吸着量) に応じて段階的に変化していることが示唆された。これまでに上記のようなガス応答的発光変化の発現には成功しているが、 NH_3 吸着過程で骨格構造はアモルファス化するため、構造面の観点から詳細なメカニズムの考察に至っていないのが現状である。

本申請課題では、**1** に対して NH_3 ガス雰囲気下における *in situ* $L_{2,3}$ 端 XAFS スペクトルを測定し、ガス吸脱着過程における Cd^{II} , Re^{V} の局所構造変化に関する情報を得ることを目的とする。これまでの実験から、 NH_3 吸着過程での結晶-アモルファス転移が幅広い発光波長の変化を引き起こしていると予想しているが、現段階では詳細に構造と吸着特性の相関を考察する際に必要不可欠なアモルファス状態における構造情報が不十分である。これらを踏まえ、元素選択的な構造決定手法として有用な $L_{2,3}$ 端 XAFS を用い、「アモルファス状態のガス吸着体における発光特性を局所構造から評価する」ことが本実験課題の特色である。また、これまでに発光性 PCP のゲスト応答メカニズムを「励起状態」の観点から考察した研究例は存在しないため、本申請課題を実施することで錯体・PCP・X 線吸収分光・光化学などの多岐に渡る研究分野の研究者に対して新たな機能性材料の開発・分析技術の設計指針を提唱できると考えられる。

3. 実験内容 (試料、実験方法、解析方法の説明)

実験はSAGA-LS BL7のガス雰囲気下硬X線XAFSビームラインで行った。図1に NH_3 ガス漏れを十分考慮した、専用のガス印加XAFS測定機構の概要図を示す。XAFSの基本的な測定である透過型の実験配置であり、XAFSスペクトルは電離箱を用いて $-\log(I_1/I_0)$ から獲得した。 He ガス等を用いて配管接合部やカプトン膜の接合部からのガス漏れがないかを He リークディテクターを用いて確認を行った。その後、窒化ホウ素で希釈した**1**_MeOHのペレット試料を加熱セル内に入れ、真空ポンプ小を用いて数Pa程度まで粗挽きを行い、その後、真空ポンプ大を用いて 10^{-1} Pa程度の低真空状態を実現した。その間、X線が透過するカプトン膜の破れやガス配管の接合部等からの空気漏れなどがないかどうか重ねて確認を行い、漏れがないことを確認した。十分に真空引きを行ったのち、カプトン膜が貼られているICF34フランジに冷却水を流しながら、ヒーターを用いてペレット試料が入っているセル部分を 120°C の温度で熱電対を用いた温度制御を行いながら溶媒脱水を行うことで**1**を作成した。その後、圧力計を参考に NH_3 ガスを目的の圧力まで少しずつ加えながらXAFS測定を行った。今回注目するガス圧は大気圧に比べて陰圧の範囲である。またXAFS測定は室温で行った。

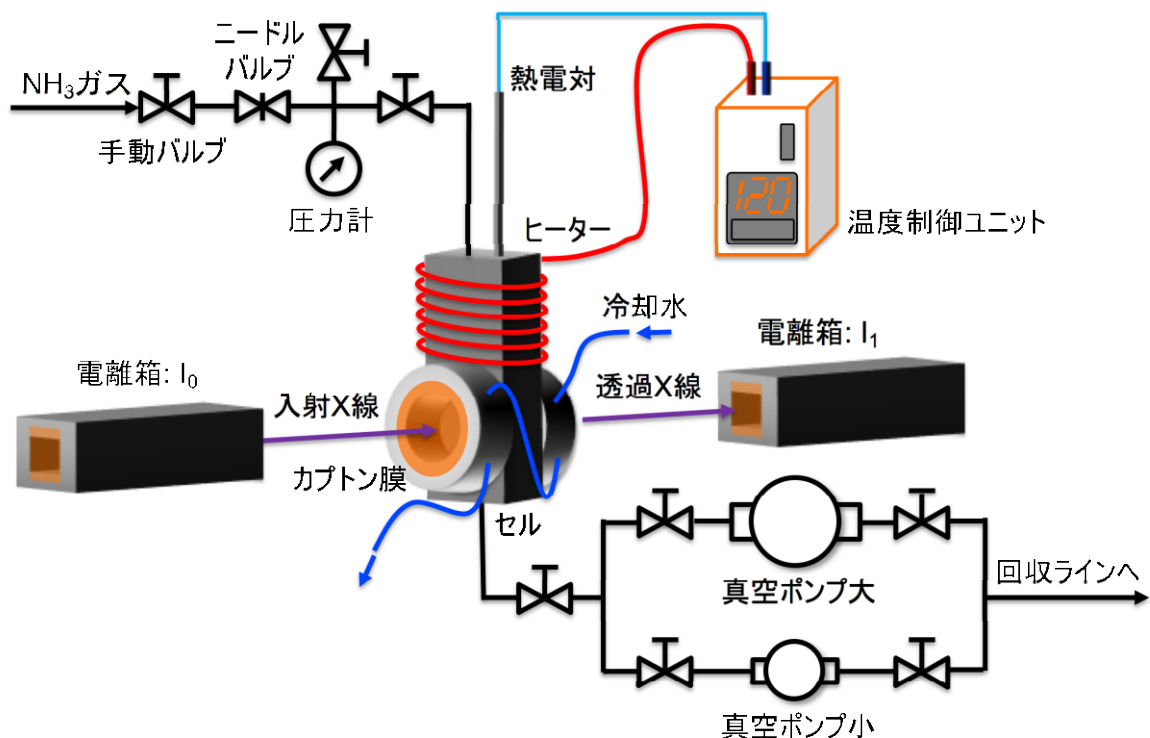


図1 ガス印加 XAFS 測定機構の概要図

4. 実験結果と考察

溶媒脱水する直前の **1**_MeOH (ReCd-Me) に対する $\text{Re } L_3$ 端 XANES スペクトルを図2に示す。比較のために水和物で合成した試料 $\text{ReCd}\cdot\text{H}_2\text{O}$ と Re を含む前駆体 ($\text{PPH}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$, $\text{PPH}_4\cdot\text{Me}$) のデータも同時に載せている。 10536.5 eV 付近にピークを観測し、いずれも Re^{V} のスペクトルであることを示唆している。ここから、加熱脱溶媒を行い、 NH_3 ガスを印加し、スペクトル形状とピーク位置に注視しながら

Re L_3 端 XANES スペクトルの NH_3 ガス依存性を探索した。その結果、 NH_3 吸着量に依存したスペクトル形状とピーク位置の可逆的な変化を観測できなかった。その原因として、ペレット試料にあると考えられる。測定後、ペレット試料を破断し、断面を観測すると表面は NH_3 ガスの吸着によって Re 由来の明瞭な色の変化が確認できたが、ペレットの内部は脱溶媒された状態から変わっていないことが明らかになった。ペレットによって高密度な状態となり NH_3 ガスが十分に吸着されていなかったことが考えられる。

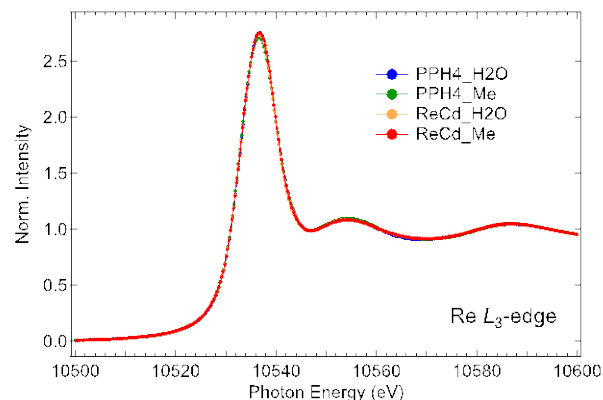


図 2 Re L_3 端 XANES スペクトル

5. 今後の課題

ペレット試料では内部まで NH_3 ガスが吸着できないことが今回の実験を通して見つかった大きな課題である。1 は空気中の湿気と瞬時に吸着するため、試料準備段階に目的のガス圧で吸着した粉末試料をガラス管などで封管した物を直接 XAFS 測定するなど、その場測定以外の方法で行うことを検討する。

6. 参考文献

7. 論文発表・特許 (注：本課題に関連するこれまでの代表的な成果)

8. キーワード (注：試料及び実験方法を特定する用語を 2～3)

硬 X 線 XAFS、アモルファス、アンモニア吸着、Re、配位環境

9. 研究成果公開について (注：※2に記載した研究成果の公開について①と②のうち該当しない方を消してください。また、論文(査読付)発表と研究センターへの報告、または研究成果公報への原稿提出時期を記入してください(2018年度実施課題は2020年度末が期限となります)。

長期タイプ課題は、ご利用の最終期の利用報告書にご記入ください。

② 研究成果公報の原稿提出

(提出時期：2023年 3月)