

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 6 月 5 日現在

機関番号：14501

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2016～2017

課題番号：16K13965

研究課題名(和文) 光で創るアモルファスMOF：組成・機能・集合構造の制御

研究課題名(英文) Photogeneration of amorphous metal-organic frameworks from metal-containing ionic liquids

研究代表者

持田 智行 (Mochida, Tomoyuki)

神戸大学・理学研究科・教授

研究者番号：30280580

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,900,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、紫外光照射によってアモルファス多孔性配位高分子を与えるイオン液体を実現した。この物質はカチオン性サンドイッチ型錯体に対してポリシアノ系アニオンを組み合わせたイオン液体であり、光照射によってカチオン内の配位子が脱離し、同時に対アニオンが金属イオン間を架橋するために配位高分子が生じる。生じた固体はマイクロ孔を有しており、気体吸脱着能を発現した。分子設計による物性および架橋構造の制御を試みた。

研究成果の概要(英文)：Ionic liquids were developed that generate amorphous coordination polymers upon UV irradiation. The ionic liquids are composed of cationic ruthenium sandwich complexes and polycyano anions. Upon photoirradiation, the arene ligand in the cation is eliminated and coordination polymer is formed by coordination of the anion to the ruthenium ion. The photogenerated solids exhibited gas adsorption properties due to their microporous structures.

研究分野：物性化学・無機化学

キーワード：イオン液体 配位高分子 光反応 ガス吸脱着 ルテニウム錯体

1. 研究開始当初の背景

近年、金属錯体の固体、特に多孔性配位高分子 (MOF) に関する研究が盛んである。これらの MOF は一般に、金属塩と配位子の溶液反応で合成される。ところが私達は、金属を含む液体を光硬化させて MOF を構築する方法を発想した。これは金属錯体系機能性固体の新たな構築法である。着想の背景を以下に述べる。

私達は本研究開始前までに、様々なサンドイッチ錯体をイオン液体化する方法により、種々の機能性液体を合成してきた。その過程において、光によって配位高分子固体に転換し、熱で再びイオン液体に戻る物質を実現した (*Chem. Commun.*, 2016, 挑戦萌芽研究 2014-15 の成果)。この反応はルテニウム錯体の光反応性を利用したものである (図 1)。配位子にシアノ基を 3 個導入したイオン液体 (図 1 左) に紫外光を照射すると配位子が光解離し、Ru イオンに配位子のシアノ基が配位する。そのため、架橋構造を有するアモルファス配位高分子が生成する (図 1 右)。この反応は可逆であり、熱によって逆反応が進行し、イオン液体に戻る。

この結果は「イオン液体」と「配位高分子」という質的に全く異なる物質系の相互転換であり、両分野をつなぐ分野横断的な機能材料構築の新たな方法論である。しかしながら、生成した固体は空隙を持たないため、配位高分子に特徴的なガス吸着能などの機能性を持たない。そこで本研究では、空間機能を備えた配位高分子を生成する新たな光機能性液体の構築を課題とすることとした。

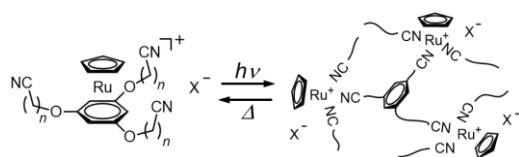


図 1. イオン液体と配位高分子の光・熱による相互変換 ($n = 6$, $X = \text{FSA}$; 右図ではメチレン鎖を略記)

2. 研究の目的

MOF は一般的に溶液反応によって合成される。ところが本課題では、金属を含む液体の光硬化による斬新な MOF 構築手法を開拓することとした。この手法では、有機金属錯体からなるイオン液体に紫外光を照射して、直接 MOF を生成する。上述の光硬化性イオン液体 (図 1) ではシアノ基をカチオン側に導入したが、アニオン側にシアノ基を導入す

れば、同じ機構に基づく光反応によって金属イオン間をアニオンが架橋したアモルファス MOF が生成すると期待される。生じる MOF は規則構造を持たないが、内部に空隙を持ち、かつ組成の自由度を持つと期待される。この点に着目し、従来の MOF では困難な、組成制御に基づく物性制御を試みる。こうして本課題では、光による機能性 MOF 構築という新たな方法論を開拓し、錯体系空間材料の新概念を拓くことを目的とする。

3. 研究の方法

(1) 分子設計および合成

本研究ではまず、サンドイッチ型ルテニウム錯体に対してポリシアノ系アニオンを組み合わせた一連の金属錯体系イオン液体を合成した (図 2)。ここではアレーン配位子として一置換および三置換ベンゼンを用い、アニオンとして $\text{B}(\text{CN})_4^-$ 、 $\text{C}(\text{CN})_3^-$ 、および $\text{N}(\text{CN})_2^-$ を用いた。カチオン側の置換基として、一置換体ではエチル基、ブチル基、オクチル基、およびシアノプロピロキシ基、三置換体ではオクチロキシ基およびドデシロキシ基を用いた。これらの物質は、アセトニトリル中でサンドイッチ型錯体を合成した後、アニオン交換を行うことによって得られた。ただし $\text{N}(\text{CN})_2^-$ をアニオンとする液体は安定性が低いことが判明したため、それ以上の検討は行わないこととした。

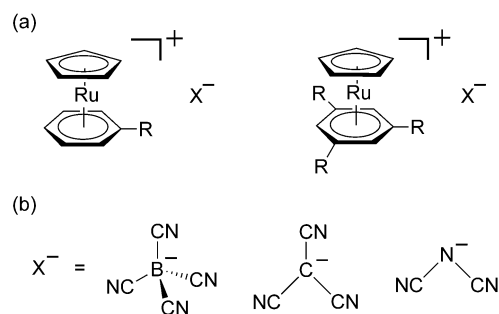


図 2. (a) 合成したサンドイッチ型ルテニウム錯体系イオン液体の構造式、および (b) 用いたアニオン

この物質設計では、アニオンとしてポリシアノ系アニオンを組み合わせた点がポイントである。これは後述のように、紫外光照射によってアレーン配位子が光解離した後、アニオンがルテニウム間を架橋してアモルファス MOF を生じることを期待したものである。脱離したアレーン配位子を生成物から除去すれば多孔性物質が生じることとなる。さらに、シアノ基の数が異なるアニオンを用い

ることにより、生じる MOF の架橋トポロジーを制御できる可能性がある。

(2) 液体物性および反応性の評価

合成した液体の熱物性（ガラス転移温度、融点、相転移エントロピー）、および粘度を評価した。これらの液体に紫外光を照射し、光反応性の評価を行った。配位高分子の生成を NMR、IR、UV スペクトルより確認し、転換率および転換速度を求めた。さらに、生成する MOF の架橋トポロジーを制御する目的で、架橋能が異なるアニオンを組み合わせた液体を合成し、その光反応性を検討した。

(3) 光生成したアモルファス MOF の物性評価

光照射で生成した固体について、X 線回折によりアモルファス構造を確認した。窒素、水素、および二酸化炭素のガス吸脱着性能を評価した。SEM および TEM を用いて微細構造の観察を試みた。

4. 研究成果

サンドイッチ型ルテニウム錯体とポリシアン系アニオンからなるイオン液体を合成し、その反応性に対するアニオンの影響を評価した。

第一に、 $B(CN)_4$ アニオンを対イオンとするサンドイッチ型ルテニウム錯体の光反応性を精査した。これらの液体に紫外光を照射すると、配位子の解離と架橋構造の生成が起これ、アモルファス配位高分子固体が生成した。置換基がブチル基の場合の反応スキームを図 3 に示した。脱離したアレーン配位子はメタノール洗浄によって容易に除去できた。この光反応は 30 分程度で完全に進行し、以前に検討した光反応性イオン液体（図 1）に比べて反応時間が圧倒的に短縮した。これは、架橋反応がアニオンとカチオンの間でおこるためである。

光反応で生じた固体のガス吸着性を検討した結果、1 置換体はマイクロ孔に由来する窒素ガス吸着能を示した。これは、光反応後に脱離した配位子を除くことで、ミクロポーラス構造が生成するためと考えられる。ただし、ガス吸着量は一般的な MOF に比べて一桁程度小さい値であった。また、小さいながら水素および二酸化炭素の吸脱着能が認められた。アルキル鎖長に対する依存性も検討したが、大きな差は認められなかった。一方、3 置換体は窒素吸着能をほとんど示さなかった。これは、取り込まれた配位子の除去が難しいこ

とが原因と推測される。なお、これらの光生成固体は一般の溶媒には不要であるが、過剰のアレーン配位子の存在下、アセトニトリル中で加熱すると徐々に溶解し、元のイオン液体を再生することがわかった。

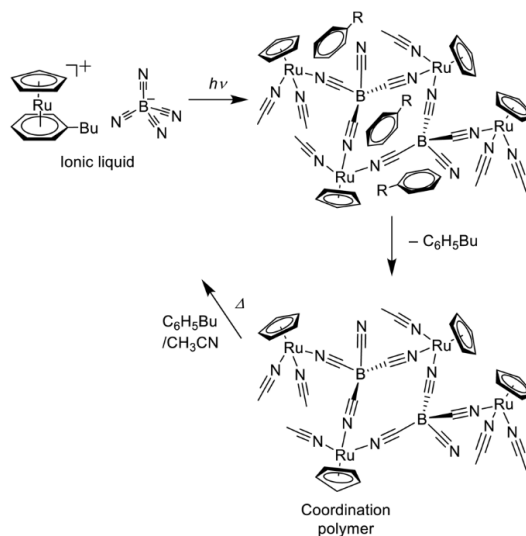


図 3. サンドイッチ型ルテニウム錯体系イオン液体の光反応による配位高分子形成（ブチル体の例）。図中には溶液中でのイオン液体再生反応も併せて示した。

第二に、 $C(CN)_3$ アニオンを対イオンとするサンドイッチ型ルテニウム錯体の光反応性を検討した。この錯体ではシアン基の数が少ないため、部分的に配位不飽和錯体を含んだ配位高分子が生じると期待される。このイオン液体について光反応を行った結果、黄褐色粉末が生成した。この物質は配位不飽和錯体を含むために反応性が高く、取り扱いが難しいことがわかった。生成物は窒素および水素の吸脱着能を持つことが確認されたが、純度の問題から、現在のところ予備的な検討結果にとどまっている。イオン液体への直接光照射に加え、溶液反応でも目的物の単離を試み、同様の生成物を得た。

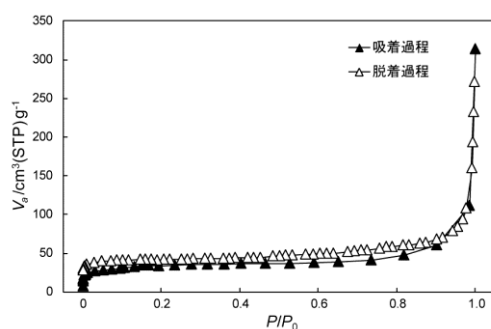


図 4. $[Ru(C_5H_5)(C_6H_5Bu)][B(CN)_4]$ の紫外光照射によって得られた配位高分子の窒素吸脱着等温線 (77 K)

第三に、配位高分子の架橋トポロジーの制御を目的として、混合アニオン有するイオン液体の光反応性を検証した。ここでは $\text{B}(\text{CN})_4$ アニオンを有するイオン液体と、非配位アニオンである FSA アニオンを有するイオン液体を任意の割合で混合することにより、部分的に非配位性アニオンが含まれるイオン液体を調製した。この液体に紫外光照射を行った結果、含まれる配位性アニオンの割合と同じ割合まで光反応が進行した。このことは、非配位性アニオンを有する錯体が光反応に全く関与しないことを示唆している。この結果から、非配位アニオンの混合による配位不飽和度の制御は不可能であることが明らかとなった。これはおそらく、光解離したカチオンに $\text{B}(\text{CN})_4$ アニオンが配位して配位飽和状態が形成されるためであり、余剰の FSA 塩が未反応のまま残ったと解釈される。異種の配位性アニオンを混合した系の光反応についても検証したが、対イオンの一部を $\text{B}(\text{CN})_4$ から配位性アニオンである塩化物イオンに交換したイオン液体の場合、光照射では副反応が生じ、転換率も低い結果となった。

本研究では以上のように、紫外光照射によって多孔性配位高分子を与えるイオン液体を実現した。なお、一般的な MOF と比較すると、ガス吸着量が小さいほか、サイズ選択的なガス吸脱着ができないという本質的な欠点がある。しかしながら、液体の光照射によって多孔性配位高分子を生成する新しい方法論を示した点で重要である。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 (計 1 件)

- ① T. Ueda, T. Tominaga, T. Mochida, K. Takahashi, S. Kimura, Photogeneration of Microporous Amorphous Coordination Polymers from Ionic Liquids, *Chem. Eur. J.*, 査読有, 2018, *in press*.
DOI: 10.1002/chem.201801365

〔学会発表〕 (計 4 件)

- ① 木股寛統, 持田智行、金属錯体系イオン液体が組み込まれた配位高分子の合成と相挙動、日本化学会第 98 春季年会、2018. 03. 20-23, 日本大学 (千葉県・船橋市)
- ② 富永拓海, 持田智行、サンドイッチ型ルテニウム錯体からなるイオン液体の物性および反応性、分子研研究会、2017. 07. 18-19, 岡崎コンファレンスセンター (愛知県・岡崎市)

- ③ 木股寛統, 石田舞, 富永拓海, 持田智行、フェロセン系イオン性プラスチック結晶の構造および相転移、分子研研究会、2017. 07. 18-19, 岡崎コンファレンスセンター (愛知県・岡崎市)
- ④ 富永拓海, 上田嵩大, 持田智行、青木健一、光照射によって機能性固体を生成する金属錯体系イオン液体の開発、第 7 回イオン液体討論会、2016. 10. 24-25, 金沢市文化ホール (石川県・金沢市)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

持田 智行 (MOCHIDA Tomoyuki)
神戸大学・大学院理学研究科・教授
研究者番号：30280580

(2) 研究分担者

桑原 大介 (KUWAHARA Daisuke)
電気通信大学・研究設備センター・准教授
研究者番号：50270468