

レドックス活性な金属錯体を含む多孔性分子結晶の構築と その機能創出

代表研究者 酒田 陽子
名古屋大学 大学院工学研究科 応用物質化学専攻 教授

研究要旨

レドックス活性な物質を固体中に精緻に配置することで、蓄電材料、電気伝導性材料など様々なエレクトロニクス材料への応用が期待される。有機骨格ベースの材料は官能基の導入などによる修飾が容易であるという点で優れており、さらには有機骨格のソフトな特性や分子同士の隙間を活かした新たな原理に基づく材料創製という基礎科学的な観点からも重要である。我々はごく最近、入手容易なフェニレンジアミン誘導体とニッケルイオンから一段階で合成可能な単核錯体に対して、2,3-ジアミノトリプチセンを添加すると、溶液中でゆっくりと配位子交換が進行し、一次元細孔を有する安定な多孔性分子結晶が得られることを見出した。溶液での配位子交換を利用するという独自のアプローチが新たな多孔性分子結晶構築の方法論となり得るのではないかと考え、レドックス活性な金属錯体ユニットを精緻に配列したソフトな多孔性分子結晶の構築を目指した。

最初に、多孔性分子結晶構築の上で重要な配位子交換反応の詳細について調べた。本反応は、酸化された配位子が結合しているニッケル単核錯体に対して中性のフェニレンジアミン誘導体を添加することで、フェニレンジアミン誘導体が酸化されながらニッケルイオンと結合することで多孔性分子結晶のビルディングブロックとなるニッケル錯体が形成する。様々なフェニレンジアミン誘導体間の配位子交換を調査した結果、このレドックスと連動した配位子交換が、レドックス反応を伴わない配位子交換と比べて 2-3 桁遅く、この遅い反応が多孔性結晶創製の鍵となっていることを明らかとした。また、得られた多孔性分子結晶の相転移挙動について調査した。合成直後は溶媒として用いたジメチルスルホキシドが細孔を占めた構造をしているが、ここから包接された分子を抜くことで、結晶性を保持したまま細孔の無い閉じた構造に相転移することを見出した。また、この二つの相以外にも、浸漬する溶媒ごとに異なる新たな相への相転移することが明らかとなり、包接するゲスト分子に応じて結晶中で多様な分子配列をとることが可能であることを見出した。