

固-液界面における配位子交換反応による銀チオラート配位高分子薄膜の構造変化

(甲南大学) ○福岡 美海・高嶋 洋平・赤松 謙祐・鶴岡 孝章

Structural Conversion by Ligand Exchange in Silver(I)-Thiol Coordination Polymer at the Solid-Liquid Interface (Konan University) ○Myu Fukuoka, Yohei Takashima, Kensuke Akamatsu, Takaaki Tsuruoka

Control of the composition in coordination polymers (CPs) on a substrate is crucial to control their properties for development of CP-based applications. To control the properties of CPs, ligand exchange reaction in CPs have attracted significant attention in recent years. In this study, ligand exchange of Ag^+ -thiolate CP was characterized by using the CP thin films prepared by Ag^+ -doped polymer substrate. A time course analysis demonstrated that the ligand exchange reaction proceeded from the surface of CP crystals. In addition, the $[\text{Ag}(\text{I})o\text{-SPhCOOH}]_n$ crystals directly converted to the $[\text{Ag}(\text{I})p\text{-SPhCOOH}]_n$ crystals by the addition of thiol ligand under mild condition.

Keywords : Coordination polymer; Ligand exchange; Solid-liquid interface; Structural conversion

錯体における配位子交換は、その錯体の性質を制御する簡便な手法の一つである。溶液分散系（均一系）における配位子交換についての報告は既に多数存在しており、そのメカニズムも詳細に検討されている。しかしながら、固-液界面（不均一系）における配位子交換の機序については未だ不明な点が多い。また、配位高分子や MOF などの固体物質の配位子交換の機序が明らかになれば、スイッチングやメモリなどへの応用展開が可能になると考えられる。そこで、本研究では高分子基板上にて銀チオラート配位高分子薄膜を作製し、その薄膜と配位子溶液の固-液界面における配位子交換反応について解析を行った。XRD の結果から、薄膜を *p*-HSPhCOOH/メタノール溶液に浸漬することにより *o*-SPhCOOH から *p*-SPhCOOH への配位子交換が進行し、結晶が基板から剥離することなく全ての $[\text{Ag}(\text{I})o\text{-SPhCOOH}]_n$ が $[\text{Ag}(\text{I})p\text{-SPhCOOH}]_n$ となることが分かった(図)。この配位子交換過程における配位高分子に含まれる配位子比および蛍光強度変化を解析したところ、 $[\text{Ag}(\text{I})o\text{-SPhCOOH}]_n$ と $[\text{Ag}(\text{I})p\text{-SPhCOOH}]_n$ のみが存在しており、中間体や配位子固溶などを経ることなく配位子交換が進行していることを示唆する結果が得られた。

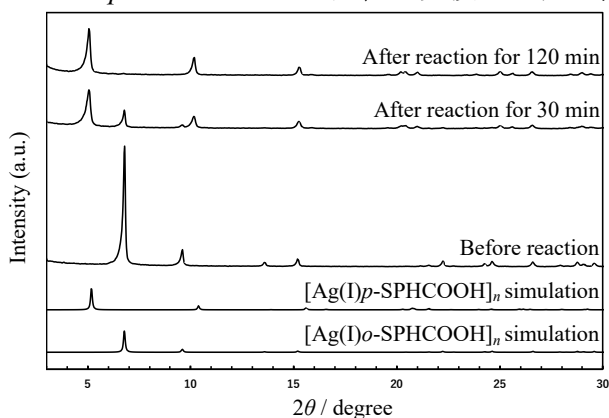


Figure. PXRD patterns of the obtained Ag^+ -thiolate coordination polymers before and after ligand exchange reaction.