

事後修飾反応を用いた MOF 表面への発色団の導入と発光挙動

(北大院総化¹・北大院理²) ○山下 将人¹・佐田 和己^{1,2}

Modification of chromophore on the MOF surface by using post-synthetic modification reaction and their emission properties (¹*Graduate School of Chemical Sciences and Engineering, Hokkaido University*, ²*Faculty of Science, Hokkaido University*) ○Masato Yamashita,¹ Kazuki Sada^{1,2}

We have previously reported the post-synthetic modification of ligands in MOFs using the click reaction. In this study, we attempted to develop the method to introduce a chromophore (pyrene) 2D array on the surface of MOF to control luminescent properties. UiO-68-N₃ with an azide group was synthesized. Then, the synthesized UiO-68-N₃ was reacted with acetylene-containing chromophores such as ethynylpyrene in the presence of Cu(I) (click reaction). UiO-68-Py with ethynylpyrene introduced to the surface was prepared and its luminescence properties were measured in DMF suspension. The fluorescence measurement of UiO-68-Py (λ_{ex} : 345 nm) showed the peak derived from the fluorescence of the pyrene monomer at around 400 nm and the peak derived from the excimer of pyrene at around 460 nm. Therefore, we succeeded in modifying the chromophore to the MOF surface using the post-synthetic modification. In addition, we performed structural optimization and excited state calculations for the UiO-68 lattice model with pyrene, and investigated whether the excimer is generated from the introduced pyrene. As a result, it was suggested that the excimer is not generated from the pyrene on the surface, but is generated between the pyrene introduced in the MOF lattice. In addition, since as the fluorescence intensity of the monomer was higher than that of the excimer, the crystal surface fully modified with the pyrene groups.

Keywords : Metal-Organic Frameworks (MOF); post-synthetic modification; Excimer

当研究室ではこれまでにクリック反応を用いた MOF 中の配位子の事後修飾を報告している¹⁾。本研究では、MOF 結晶の表面にクリック反応を用いて発色団(ピレン)を修飾することで、MOF 表面の 2 次元格子を基板として、発色団の配列制御を試みた。まずアジド基を有する **UiO-68-N₃** を合成した。続いて、合成した **UiO-68-N₃** とエチニルピレンなどアセチレンを有する発色団を Cu (I) 存在下で反応 (クリック反応) させた。エチニルピレンが表面に導入された **UiO-68-Py** を調製し、その発光特性の測定を行った。**UiO-68-Py** の蛍光測定 (λ_{ex} : 345 nm) の結果、400 nm 付近にピレン単分子の蛍光由来のピークが観測され、460 nm 付近にはピレンのエキシマー由来のピークが観測された。したがって、事後修飾反応を用いた MOF 表面への発色団の修飾に成功した。また MOF 表面及び格子中にピレンを導入した UiO-68 型の格子モデルに対し構造最適化計算及び励起状態計算を行い、導入されたピレンからエキシマーが生じるのかを検討した。その結果、エキシマーは MOF 表面に導入されたピレンからは生じず、MOF 格子中に導入されたピレン間で生じていることが示唆された。この結果に加え、エキシマー由来の蛍光強度に比べ単分子由来の蛍光強度の方が大きいことから主に結晶表面にピレンが修飾されていることが示唆された。

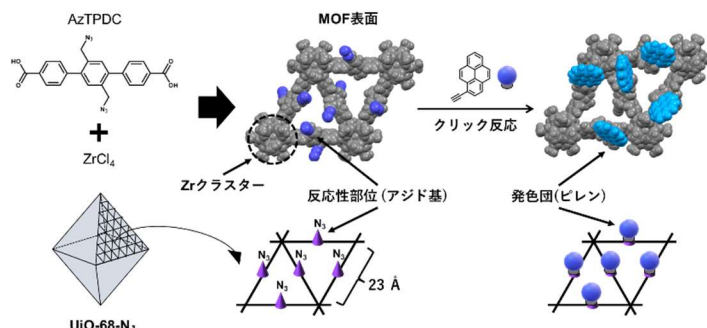


図 1 本実験の概略図

1) Goto, Y.; Sato, H.; Shinkai, S.; Sada, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 14354.