

報道機関 各位

公立千歳科学技術大学

## 多孔性金属錯体が示す鮮やかな色変化 水分子吸蔵による準可逆的構造変化を解明

### 【発表のポイント】

- 硝酸銅とビピリジンから新構造の多孔性金属錯体の合成に成功
- 水分子の吸蔵により、結晶の色が「紫」から「青」へと変化
- 制御された環境下で、繰り返し色変化・再利用が可能であることを実証

### 【概要】

多孔性金属錯体（多孔性配位高分子・金属有機構造体）は、金属イオンと有機分子から構成される興味深い化合物です。ジャングルジムのような格子状構造を形成し、その内部にはナノサイズの細孔が多数存在するため、ガス分子や水分子などの吸蔵材としての応用が期待される、現在注目を集める新材料です。

このたび、本学理工学部の脇坂聖憲准教授、同学部学生（当時）の藤野大陸氏、および北海道大学大学院環境科学院の野呂真一郎教授らの研究グループは、硝酸銅とビピリジンと呼ばれる有機化合物を用いて、新たな構造をもつ多孔性金属錯体の合成に成功しました。

得られた多孔性金属錯体は、乾燥状態では紫色を呈しますが、水分子を吸蔵すると鮮やかな青色へと変化します。この色変化は、水分子の吸脱着に伴う構造変化によって生じるものであり、乾燥環境と湿潤環境の間で繰り返し起こることが明らかになりました。

このように、外部環境に応答して鮮やかな色変化を示す多孔性金属錯体は、新たな吸蔵材料や環境応答型機能材料としての応用が期待されます。

本研究成果は、米国化学会誌 *Crystal Growth & Design* において、2025年10月31日付けでオンライン公開されました。

### 【問い合わせ先】

<研究に関すること>  
公立千歳科学技術大学理工学部  
准教授 脇坂聖憲（わきざか まさのり）  
電話：0123-29-6313  
E-mail：ma-wakiz@photon.chitose.ac.jp

<報道に関すること>  
公立千歳科学技術大学  
研究支援課  
電話：0123-27-6044  
E-mail：kenkyu@photon.chitose.ac.jp

### 【詳細な説明】

多孔性金属錯体（多孔性配位高分子・金属有機構造体）は、金属イオンと「リンカー」と呼ばれる有機物の配位子<sup>(注1)</sup>から構成される化合物です。概念的には、金属イオンが交点、リンカーがそれらをつなぐ線分として働き、ジャングルジム状の三次元ネットワーク構造を形成します（図1）。このジャングルジムの隙間はナノサイズの細孔となっており、その内部空間にはガス分子や水分子などの小分子を吸脱着する特性があります。したがって、本材料は従来のガス吸蔵剤であるゼオライトや活性炭を凌駕する吸着能力を有する新素材として応用が期待されています。

今回、我々の研究グループは、硝酸銅と4,4'-ビピリジン<sup>(注2)</sup>を混合することで、新規構造をもつ多孔性金属錯体の合成に成功しました。溶液中では硝酸銅が銅(II)イオンと硝酸イオンに電離し、銅(II)イオンがリンカーである4,4'-ビピリジンによって縦横4方向から架橋されることで、二次元シート状のスクエア型フレームワークが形成されます。さらに、銅(II)イオンの上下2方向を硝酸イオンが架橋することにより、二次元シートが硝酸イオンの「柱」によって積み重なったピラードレイヤー型<sup>(注3)</sup>のジャングルジム状三次元構造体が構築されます（図2）。

この構造体は、スクエア型のナノ細孔をもつ多孔性金属錯体であり、細孔内に水分子や溶媒として用いたアルコール分子が充填された状態で紫色結晶として得られます。しかし、細孔内の分子は非常に揮発しやすく、結晶を空気中や他の溶媒に晒すと容易に崩壊してしまいます。そこで、我々は溶媒として高沸点アルコールであるエチレングリコールを用い、細孔内からの分子脱離速度を抑制することで、単結晶X線構造解析の精度を高めることに成功しました。

本多孔性金属錯体は、合成直後および乾燥条件下では紫色を示しますが、興味深いことに高湿度環境下では鮮やかな青色へと変化します。さらに、この青色状態は真空乾燥などの条件下で再び紫色に戻ることが確認されました。この色変化は構造変化を伴い、制御された環境では繰り返し起こることが明らかになりました（図3）。

スペクトル測定および量子化学計算による解析の結果、紫色のピラードレイヤー型構造は水分子の吸着により、ピラー部分が部分的に水分子へと置き換わることが示されました。その際、銅(II)イオンの配位子場が弱まり、吸収波長が長波長側へシフトすることで青色へ変化します。すなわち、青色状態ではピラードレイヤー型構造の柱が外れた、部分的に崩壊した状態となります。一方、乾燥によって水分子を除去すると、紫色のピラードレイヤー型構造が復元します。この復元にはナノ細孔内に存在するエチレングリコールが重要な役割を果たし、これが存在しない場合には構造の再構築が起こりません。そのため、エチレングリコールが保持される条件下でのみ、色変化が繰り返し観察されます。

本研究では、絶妙なバランスで成立する「ピラーが外れる準可逆的ベイクロミズム<sup>(注4)</sup>」のメカニズムを明らかにしました(図4)。本成果は、色変化を伴う多孔性金属錯体の開発に向けた新たな知見を提供するものです。

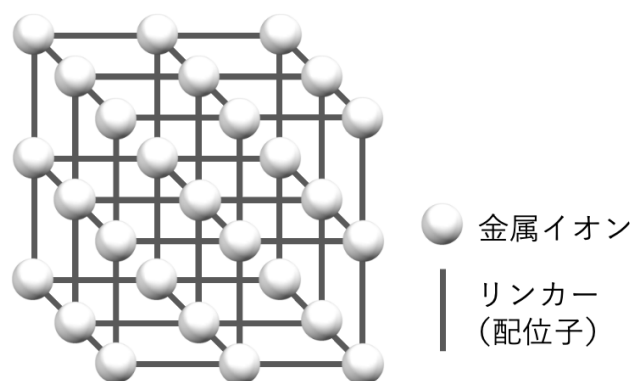


図1. 多孔性金属錯体(多孔性配位高分子・金属有機構造体)の模式図。

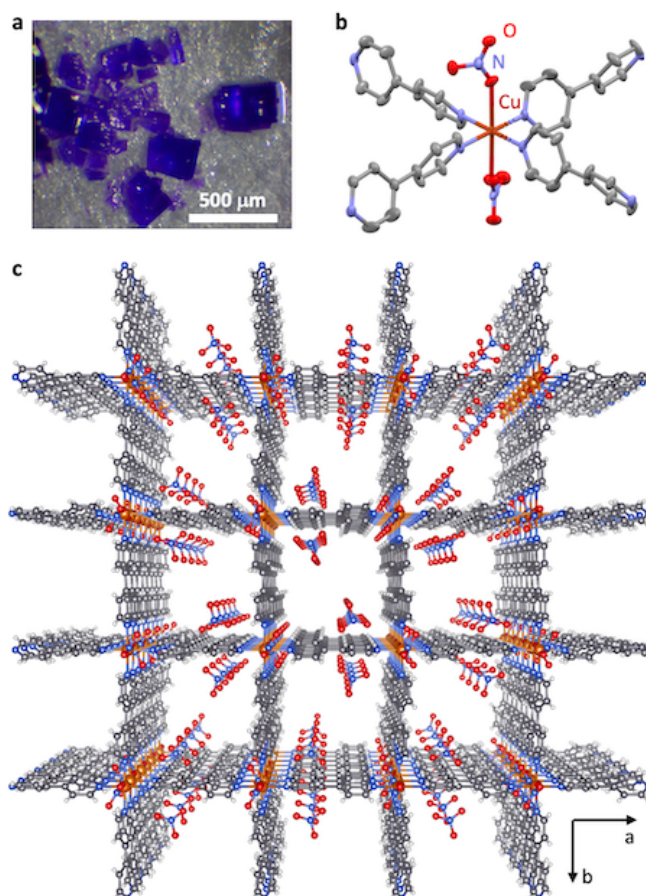


図2. 多孔性金属錯体 $[\text{Cu}^{\text{II}}(4,4'\text{-bpy})_2(\text{NO}_3)] [\text{NO}_3] \cdot (\text{solvent})$ の (a) 結晶の顕微鏡写真, (b) Cu(II)イオン周りの結晶構造, (c) 全体の結晶構造。

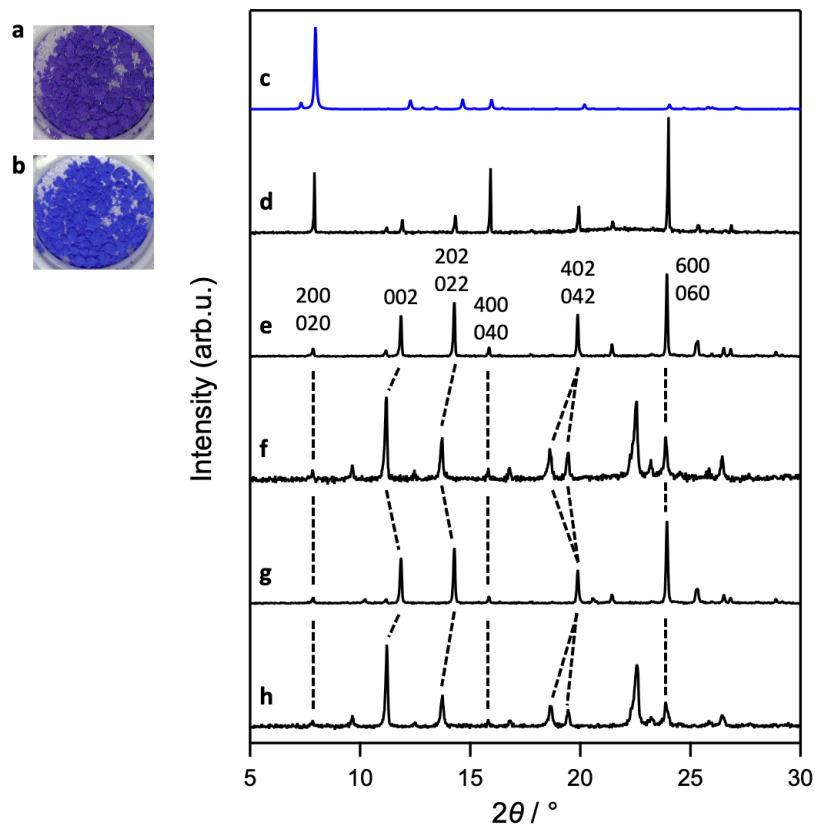


図 3. 多孔性金属錯体 $[\text{Cu}^{\text{II}}(4, 4' \text{-bpy})_2(\text{NO}_3)] [\text{NO}_3] \cdot (\text{solvent})$ の (a) 紫色状態の粉末写真, (b) 青色状態の粉末写真. (c) 単結晶 X 線構造解析データから生成した $[\text{Cu}^{\text{II}}(4, 4' \text{-bpy})_2(\text{NO}_3)] [\text{NO}_3] \cdot (\text{solvent})$ の粉末 X 線回折シミュレーションパターン. (d) 合成直後の $[\text{Cu}^{\text{II}}(4, 4' \text{-bpy})_2(\text{NO}_3)] [\text{NO}_3] \cdot (\text{solvent})$ の状態, (e) 1 回目の乾燥後, (f) 1 回目の水蒸気曝露後, (g) 2 回目の乾燥後, (h) 2 回目の水蒸気曝露後の粉末 X 線回折パターン.

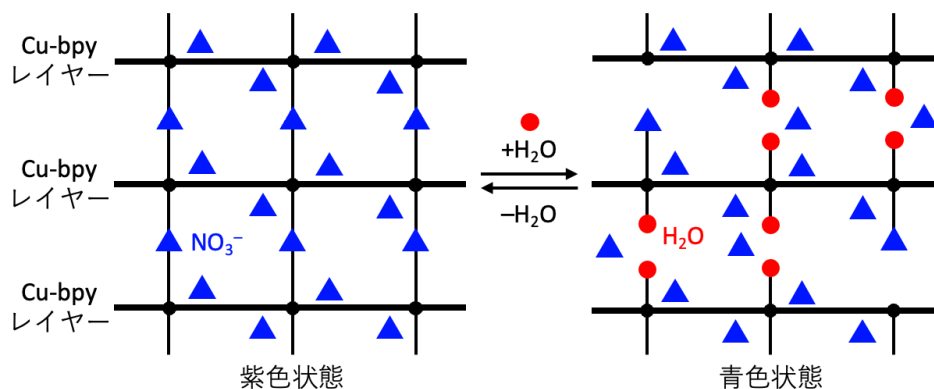


図 4. 多孔性金属錯体のピラーが外れる準可逆的ベイポクロミズムのメカニズム.

### 【専門用語解説】

#### (注1) 配位子

金属イオンなどに非共有電子対を与えて配位結合する分子や陰イオンのこと。

#### (注2) 4,4'-ビピリジン

化学式(C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>で表される有機化合物で、2つのピリジン環が4位と4'位で結合した構造を持つビピリジンの一種。

#### (注3) ピラードレイヤー型

層状の物質(レイヤー)が柱状の構造(ピラー)で連結された、3次元の骨格構造。

#### (注4) ベイポクロミズム

特定の蒸気を取り込んだり反応したりすることで、物質の色や発光が変化する現象のこと。

### 【論文情報】

雑誌名 : Crystal Growth & Design

論文タイトル : Quasi-reversible water vapochromism in a pillared layer  
metal-organic framework based on Cu(II) nitrate and 4,4'-  
bipyridine

著者 : 脇坂聖憲、藤野大陸、Xin Zheng、野呂真一郎

DOI 番号 : 10.1021/acs.cgd.5c00823

URL : <https://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/acs.cgd.5c00823>

### 【研究室情報】

URL : <https://sites.google.com/view/the-wakizaka-group>