

発光性金属錯体の集積化と多機能化 Assemblies and Functionalization of Luminescent Metal Complexes

小林厚志^{1,2}, 加藤昌子¹

¹北海道大学大学院理学研究院化学部門, 〒060-0810 札幌市北区北 10 条西 8 丁目

²JST さきがけ, 〒332-0012 川口市本町 4-1-8

Atsushi Kobayashi^{1,2} and Masako Kato²

¹Division of Chemistry, Faculty of Science, Hokkaido University, North-10 Wet-8, Kita-ku, Sapporo, 060-0810, Japan

²JST PRESTO, Kawaguchi, Saitama, 332-0012, Japan

1 はじめに

近年、発光性金属錯体を活用した機能性材料の開発が世界各国で精力的に展開されている。金属錯体は、金属イオンが有する電子状態の多様性と有機配位子が有する分子設計性を巧みに組み合わせることで魅力的な物性を発現可能であり、最近では新しい機能性材料を創出する有望な物質群として注目を集めている。我々はこれまでに、蒸気分子を認識し鋭敏な色変化を示すセンシング材料の開発を目的として、金属間相互作用に基づく新たなペイポクロミック金属錯体を新規に合成し、その構造と蒸気応答性の相関について検討してきた。^[1-2] 本稿では、新しい外部刺激応答部として結合異性化に着目した [Pt(SCN)₂(H₂dcbpy)] 錯体 (H₂dcbpy = 4,4'-dicarboxy-2,2'-bipyridine) の興味深いペイポクロミズムを始め、Co(II)/Co(III) に由来するレドックス活性錯体配位子 [Co(dcbpy)₃]³⁺ を用いた集積体構築など、我々の最近の研究成果について概説する。

2 [Pt(SCN)₂(H₂dcbpy)] 錯体の結合異性化

チオシアン酸配位子は典型的な両座配位子であり、配位様式の異なる結合異性体を与えることがよく知られている。平面型白金(II)錯体においては、積層構造に応じた光吸収・発光特性を示す発色団として機能するため、チオシアン酸配位子の結合異性が劇

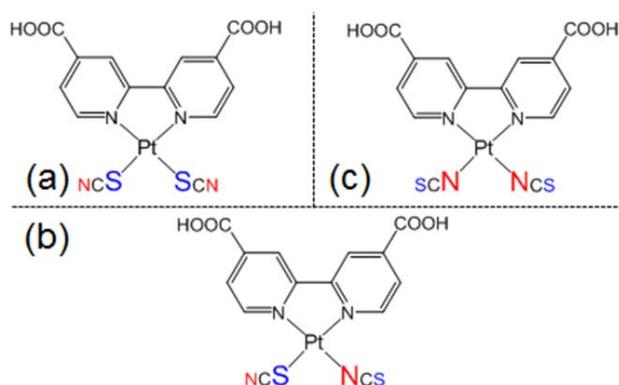


図 1: Pt1 錯体が有する 3 つの結合異性体
(a) Pt1-SS, (b) Pt1-SN, (c) Pt1-NN

的な発光・発色変化をもたらすと期待できる。そこで我々は、クロミック特性を持ち得る種々の平面型白金(II)錯体にチオシアン酸配位子を導入することで、結合異性化による外部刺激応答性の制御を試みた。具体的には、Pt(II)イオンに結合異性化配位子としてチオシアン酸イオンを、補助配位子として 2 つのカルボキシル基を有するピリジン類縁体 H₂dcbpy を導入した [Pt(SCN)₂(H₂dcbpy)] 錯体 (Pt1) を新たに合成し、その光、熱、蒸気に対する応答性を粉末 X 線回折、IR、NMR 分光、TG-DTA 分析などから検討を行った。

目的とする Pt1 錯体は、[PtCl₂(H₂dcbpy)] 錯体の NaOH 水溶液に KSCN を加えることで橙色固体として得られた。Pt1 錯体は、チオシアン酸配位子の結合異性により、図 1 に示す 3 つの異なる異性体を有する (図 1)。この橙色固体の ¹H NMR スペクトルでは、単一の異性体に帰属されるピークのみが確認され、さらに IR スペクトルから、チオシアン酸の C≡N 伸縮振動(2128 cm⁻¹) が S 配位と帰属出来るた

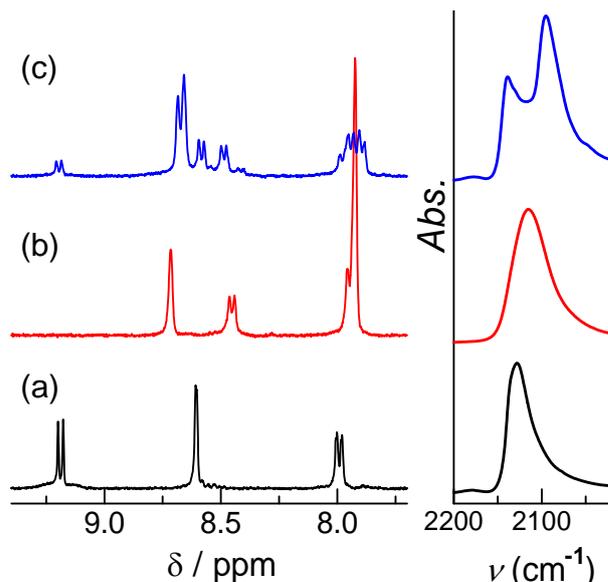


図 2: Pt1 の各異性体の ¹H NMR スペクトル(D₂O) 及び IR スペクトルの ν(C≡N) 振動領域
(a) 合成時, (b) DMF 曝露時, (c) アセトン曝露時

め、得られた橙色固体は単一の異性体 **Pt1-SS** であることが分かった (図 2a)。**Pt1-SS** を DMF 蒸気に曝すと、非発光性橙色固体から発光性赤色固体へと変化するとともに、 ^1H NMR スペクトルが **Pt1-SS** とは異なる単一の異性体に帰属されるものに変化した。同時に、 $\text{C}\equiv\text{N}$ 伸縮振動も 13 cm^{-1} 低波数側へシフトしたことを考えると、DMF を吸着することで **Pt1-NV** へ結合異性が誘起されたと考えられる (図 2b)。一方、**Pt1-SS** をアセトン蒸気に曝すと、非発光性黄色固体へ変化し、 ^1H NMR スペクトルは、非対称の bpy 環に由来する 6 つのピークが若干の **Pt1-SS** のピークとともに確認された。IR スペクトルにおいて、チオシアン酸 $\text{C}\equiv\text{N}$ 伸縮振動 ($2137, 2093\text{ cm}^{-1}$) が 2 つに分裂したことを考慮すると、得られた黄色固体の大部分は **Pt1-SV** であることが分かった (図 2c)。本錯体のいずれの異性体も、暗所下溶液状態では三異性体の混合物へ変化してしまうことを考慮すると、溶媒蒸気に誘起される特異な結合異性化には、固体中における水素結合と蒸気分子のプロトン性や極性が深く関与していると考えられ、それらが競合した結果、蒸気にさらすだけで固体の発色発光状態とともに、分子形状まで変化する興味深いクロミック材料が創出できたと考えている。^[3]

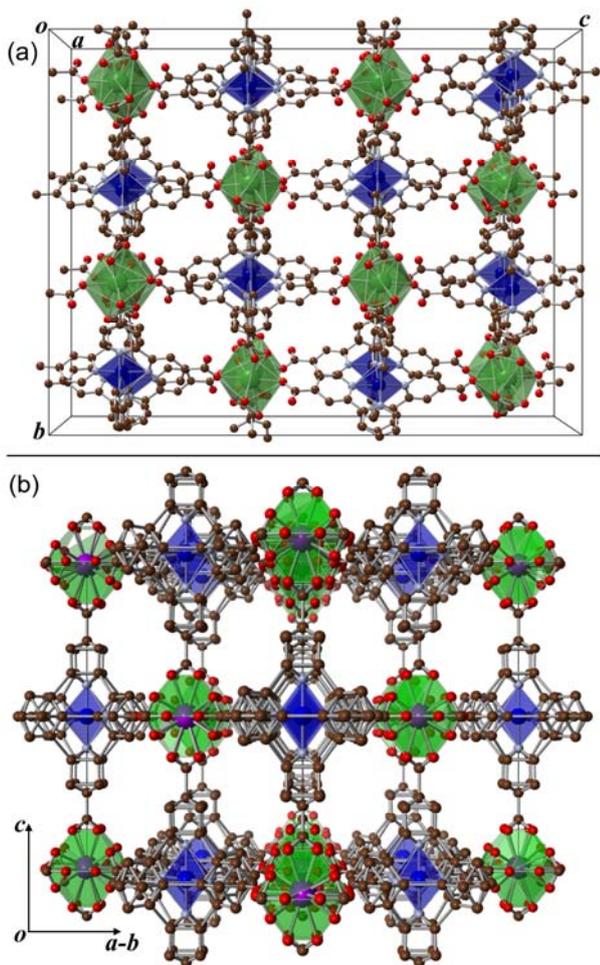


図 3 : **LaCo PCP** の結晶構造
(a) a 軸投影図 (b) $a + b$ 軸投影図。

3 $[\text{M}(\text{bpy})_3]$ 型配位子を基盤とする多孔性配位高分子

多孔性配位高分子(PCP)はナノ細孔を有する集積型金属錯体であり、近年盛んに研究されている。物質の貯蔵、分離、変換等に活用可能なナノ細孔を形成する細孔壁を機能化できれば、新たな化学エネルギー変換系の構築が期待される。そのような観点から本研究では、レドックス能や光増感能など様々な機能を発現する $[\text{M}(\text{bpy})_3]$ 型錯体 ($\text{M} = \text{Ru}^{2+}, \text{Co}^{3+}$, etc, $\text{bpy} = 2,2'$ -bipyridine) に配位官能基修飾を施した錯体配位子を用いて、PCP 構築を行い、錯体配位子由来の機能を PCP へ導入することを試みた。具体的には、希土類イオンと $[\text{Co}(\text{dcbpy})]^{3+}$ 錯体配位子 ($[\text{Co}]$) からなる PCP、 $\{\text{RE}[\text{Co}(\text{dcbpy})_3] \cdot n\text{H}_2\text{O}\}$ (**RECo**; $\text{RE} = \text{Y}^{3+}, \text{La}^{3+}, \text{Ce}^{3+}, \text{Pr}^{3+}, \text{Nd}^{3+}, \text{Sm}^{3+}, \text{Eu}^{3+}, \text{Gd}^{3+}, \text{Tb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$) を新規に合成し、その構造と吸着特性について検討した。

目的とする **RECo PCP** は $[\text{Co}(\text{Hdcbpy})_3]$ 錯体配位子を、液相拡散法により RECl_3 の EtOH 溶液と反応させることで、黄色結晶として得た。図 3 に得られた **LaCo PCP** の結晶構造を示す。いずれの **RECo PCP** も $[\text{Co}]$ 錯体配位子と RE^{3+} イオンが面心立方格子を形成し、 RE^{3+} イオンのイオン半径に応じて 47~55% の空隙率を有する三次元多孔体であることが明らかとなった。興味深いことに、希土類イオンが Nd^{3+} よりも大きな $\text{La}^{3+}, \text{Ce}^{3+}, \text{Pr}^{3+}$ を用いた **RECo** では、 $[\text{Co}]$ 錯体配位子が有する 2 つの光学異性体が結晶内で秩序化するのに対して、 Nd^{3+} 以下の希土類イオンを用いた **RECo** では無秩序化していることが分かった。

次に形成されている多孔質チャンネルの柔軟性を検討するため、**RECo** を真空乾燥後、各種溶媒蒸気下で PXRD 測定を行った。真空乾燥後の PXRD パターンは、図 4 に示すようにアモルファス由来と考えられるブロードなピークが観測された事を考慮する

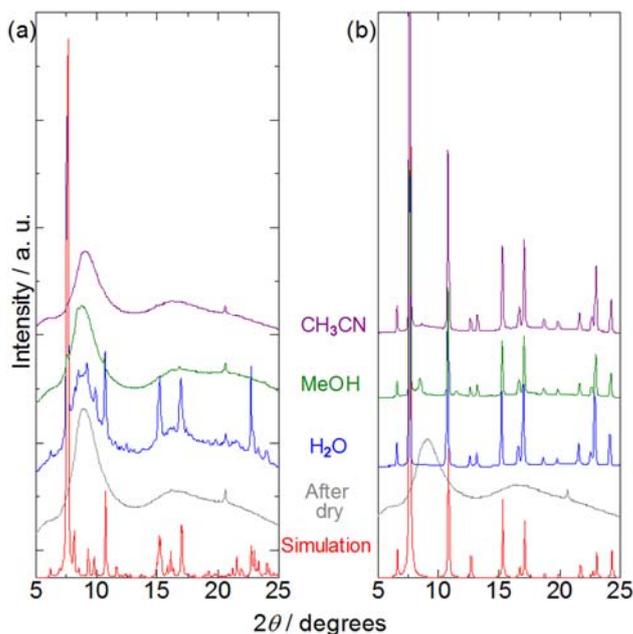


図 4: 各種溶媒蒸気下における PXRD パターン
(a) **LaCo PCP**, (b) **GdCo PCP**, ($\lambda = 1.200(1)\text{ \AA}$)

と、真空乾燥によって多孔質チャンネル内に内包された水分子を取り除くと、多孔質構造が崩壊しアモルファス相へと転移したと考えられる。興味深いことに、このアモルファス固体を水蒸気に曝すと、単結晶 X 線構造解析結果から算出されるシミュレーションとよく一致する回折パターンが出現した。さらに **GdCo PCP** では、**LaCo PCP** とは異なりメタノールやアセトニトリル蒸気下でも、同様の多孔質構造由来の回折パターンが観測された。したがって、**RECo PCP** はゲストの吸脱着によって、アモルファス-結晶相転移を起こす柔軟なネットワーク構造を有し、その構造柔軟性は RE^{3+} イオンに強く依存することが明らかとなった。^[4]

4 まとめ

本研究では、発光性金属錯体の集積化と多機能化を指向し、1) 新しいベイポクロミック材料の創出を目指した **Pt(II)** 錯体の結合異性化挙動と、2) **[M(bpy)₃]**型配位子を基盤とする多孔性配位高分子の構築、の 2 点を検討した。結合異性化反応は光や熱を利用しなければ駆動しなかったが、本研究で新たに合成した **Pt(II)** 錯体 **[Pt(SCN)₂(H₂dcbpy)]** は、蒸気吸着という新たな刺激によって進行することが明らかとなり、従来の金属間相互作用の変動に基づくベイポクロミズムとは一線を画す新現象と言える。他方、レドックス活性な錯体配位子 **[Co(dcbpy)₃]³⁺** を用いた多孔性配位高分子 **RECo** は高い空隙率(~50%)を有し、ゲスト吸脱着に応じたアモルファス-結晶相転移を示す柔軟な **PCP** であることが明らかとなり、**[M(bpy)₃]**型錯体が有する光増感、レドックス、触媒機能といった多様な物性を **PCP** へ集積可能と期待される。

謝辞

本研究は、本学大学院総合化学院総合化学専攻の学生諸氏（福澤 勇輝氏、鈴木 唯氏）の精力的な取り組みにより進展したものである。蒸気吸着測定では、本学電子科学研究所の野呂 真一郎准教授に大変お世話になった。全ての方々に厚く御礼申し上げます。本研究は科研費特定領域研究「フォトクロミズム」、新学術領域研究「配位プログラミング」、本学 GCOE プログラム「触媒が先導する物質化学イノベーション」、JST さきがけ「エネルギー高効率利用と相界面」の支援を受けて実施されたものである。

参考文献

- [1] H. Hara *et al.*, Dalton Trans. **40**, 8012 (2011).
- [2] A. Kobayashi *et al.*, Dalton. Trans. **41**, 1878 (2012).
- [3] A. Kobayashi *et al.*, Inorg. Chem. **50**, 2061 (2011).
- [4] A. Kobayashi *et al.*, Inorg. Chem. **51**, 7508 (2012).

* akoba@sci.hokudai.ac.jp