

研究課題別評価

1. 研究課題名: 発光性金属錯体による構造秩序識別システムの構築

- ジイミン白金錯体における構造制御と発光状態の変革

2. 研究者氏名: 加藤 昌子

3. 研究のねらい

金属錯体は、有機-無機複合系として多様でフレキシブルな構造秩序体を形成しうる。また、錯体内および錯体間や他の分子との間に働く様々な相互作用によって制御され、特異な性質の発現をもたらす。従って、相互作用因子を抽出、制御することにより、金属錯体構造秩序体では種々の相や状態の構築およびその変換が比較的容易に実現可能と考えられる。本研究は、このような概念に基づき、未開拓の領域である発光性金属錯体に注目して、センサー機能やプローブ機能を発揮するような錯体の構築に取り組んできた。特に、平面四配位型の錯体単位がスタックして金属間相互作用を生じると、室温でも強い発光を示すジイミン白金(II)錯体に焦点を絞って、発光状態を変化させる様々な要因とその挙動を解明しながら系の探索を行った。

4. 研究結果及び自己評価:

本研究を通して得た成果のうち主なものを以下に示す(下線部分)。また、その文末にある番号は、本報告書の6項中の発表論文を示す。

種々の 共役系を有するジイミン配位子を用いて、直鎖構造系、高歪み系、複合系、および複核系の様々な白金(II)錯体を構築し、それらの発光特性を分光学的に調べるとともに、X線構造解析によりその構造化学的要因を追求した。その結果、金属間、配位子 - 相互作用、水素結合等に制御された構造秩序体において、原子間や分子間の相互作用が、温度や溶媒、溶質、ベイパー(気体分子)等の環境に対応して変化し、発光状態の変革を引き起こすような多くの興味深い系を見出した。

その中でも最も注目すべき結果として、ピリジンチオール類を架橋配位子とする(2,2'-ビピリジン)白金(II)複核錯体、 $\text{syn-[Pt}_2(\text{L})_2(\text{bpy})_2](\text{PF}_6)_2$ (L = pyt (pyridine-2-thiolate ion), 2-qlt (quinoline-2-thiolate ion))が、特定の有機気体分子に鋭敏に感応して著しい発光変化(ベイポクロミズム)を示すことを見出した。この新規錯体群は、「環境感応型発光性ジイミン白金複核錯体」として特許申請中である(成果 -12)。また、直鎖構造系の $[\text{PtCN}_2(\text{bpy})]$ 結晶においては、水分子(水蒸気)による発光のベイポクロミズムを発光測定と結晶構造解析から明らかにした(成果 -9)。以下にそれらの要旨を示す。

「環境感応型発光性ジイミン白金複核錯体」 有機ベイパーに感応して発光変化を示すピリジンチオラト架橋ビピリジン白金(II)複核錯体(成果 -12)

架橋型白金(II)複核錯体は、溶液中でも安定した白金間相互作用を保持した構造をとる系として興味深いとともに、複核ユニットの構造制御により、直鎖構造系とは異なる発光状態の変化が期待される。そこで、ピリジンチオール類を架橋配位子とする一連の新規ジイミン白金(II)複核錯体を合成し、これらの構造と発光特性について検討した。その結果、室温でも強い発光を示すいくつかの複核錯体結晶を得たが、その中で最も興味深い系として、 $\text{syn-[Pt}_2(\text{pyt})_2(\text{bpy})_2](\text{PF}_6)_2$ (pyt =

pyridine-2-thiolate ion) の結晶が特定の有機ベーパーに鋭敏に感応して発光変化を示すことを見出した。すなわち、この錯体結晶は、アセトニトリルやアルコールの蒸気によって赤色 暗赤色の变化をし、それに伴って、発光の可逆的な ON-OFF が観測される。この変化に伴って、発光スペクトルは、赤色の発光 ($\lambda_{\text{max}} = 643 \text{ nm}$) から、目に見えない近赤外領域 ($\lambda_{\text{max}} = 767 \text{ nm}$) にシフトすることが観測された。このようなベイポクロミズムは、図 1 に示すような、2 つの架橋配位子が head-to-head に配置した syn 型構造を持つ複核錯体に特有の現象であり、もう一つの異性体である anti 型の結晶は強い発光を示すが、ベイポクロミックな挙動は全く示さない。syn 型錯体の結晶構造には、特定の有機分子が容易に出入りできるチャンネルがあり、チャンネルを挟んで複核錯体が向かい合う構造を持つ。結晶溶媒は、このチャンネル内で -150 °C においてもディスオーダーしている。従って、結晶内のチャンネルに入ったエタノールやアセトニトリル分子は、錯体と明確な相互作用はしないが、複核錯体間を繋いで 4 核ユニットの形成を誘起する“接着剤”のような効果を持つのではないかと推定される。

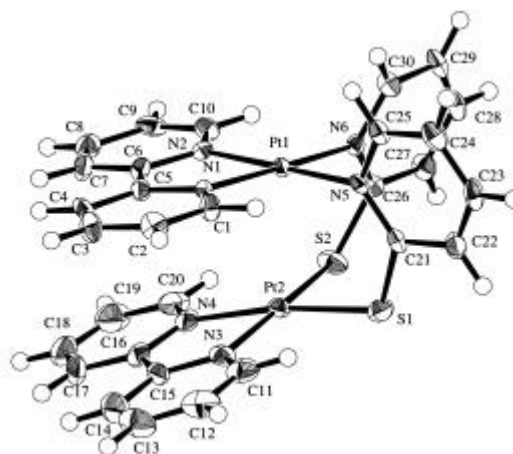


図 1. syn-[Pt₂(py)₂(bpy)₂]²⁺ の構造

ジシアノピリジン白金(II)錯体のベイポクロミズムと結晶構造 (成果 -9)

[Pt(CN)₂(bpy)] の赤色結晶 (Red Form) は、空気中の水分子に鋭敏に感応して赤色 黄色の変化、“ベイポクロミズム(vapochromism)”を示す。X 線構造解析と発光測定からそのメカニズムを解明した。その結果、水分子が一分子取り込まれた組成をもつ Yellow Form のスタッキング構造 (図 2b) は、温度変化挙動から予想されるような白金間距離が伸びた構造ではなく、赤色結晶のスタッキング構造 (図 2a) に比べてスタックがより横ずれしたジクザク構造であることがわかった。従って、水分子の吸脱着に伴う赤色 黄色の構造変化が、白金錯体が対称性良く並んだ斜方晶形の Red Form から Yellow Form の三斜晶形への僅かな歪みによって引き起こされることが明らかとなった。色の変化に対応して、発光も赤色から黄色の変化を示し、エネルギーシフトした³MMLCT 発光スペクトルが観測された。このように、スタックの僅かな歪みが白金間相互作用の大きな変化をもたらすことが明らかとなった。

本さがけ研究 21「状態と変革」研究領域における 3 年間の研究から、多様な構造を取り、特異な発光とその変化を生じるジイミン白金(II)錯体に関して多くの知見を得ることが出来た。また、構造認識、分子識別を発光検出により行いような系を見出し、センサー機能を持つ新しい物質群の開発の手がかりが得られたと感じる。特に、概要を記した「環境感応型発光性ジイミン白金複核錯体」については、発光検出化学センサーとしても有望であり、今後、機能性の具体的な展開をめざして、結晶状態のみならず界面への適用や配列制御を検討していきたいと考えている。また、異なる気体分子に感応する類似の系も見出し、更に、ベイポクロミズム現象やその機能、メカニズム等を解明していきたい。「環境感応型発光性ジイミン白金錯体」には、今後も、興味深い系が続々出てくるのが大いに期待される。

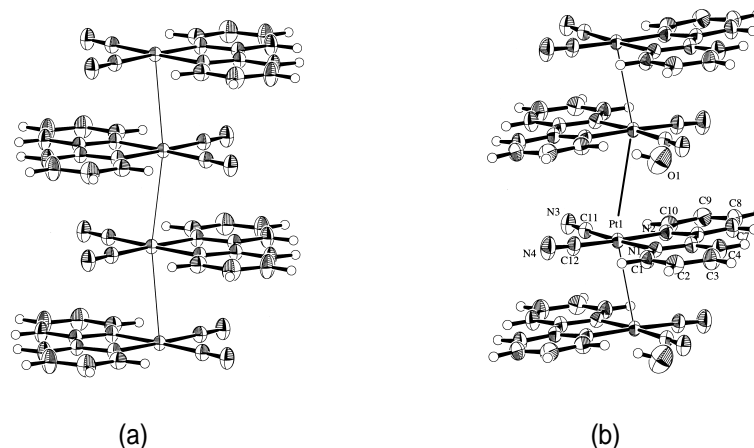


図 2. $[\text{Pt}(\text{CN})_2(\text{bpy})]$ のスタッキング構造: (a) Red Form, $\text{Pt}\cdots\text{Pt} = 3.3385(1) \text{ \AA}$, $\text{Pt}\cdots\text{Pt}\cdots\text{Pt} = 168.59(4)^\circ$, (b) Yellow Form, $\text{Pt}\cdots\text{Pt} = 3.3279(3), 4.6814(3) \text{ \AA}$, $\text{Pt}\cdots\text{Pt}\cdots\text{Pt} = 132.89(1)^\circ$.

5. 領域総括の見解

有機化合物での本流は、未知の有機分子を世界に先駆けて合成・単離することであるが、材料科学的観点からは、有機物質ならではの新規な機能性の実現を目指して、独自のアイデアに基づいて分子構造体を設計し、巧妙な合成技術を駆使して新規分子構造の構築を実現する事である。「状態と変革」を共通の課題としている本研究領域では、確立された無機機能物質の他に、多種多様な可能性を秘めた有機物質の開拓を目指す数名の有機合成研究者が含まれ、本研究者もその一人である。その研究課題は特定の分子に対する識別機能を有する金属錯体を構築し、構造敏感な発光変化を検出手段として、特定の分子センサー機能、プローブ機能を有する有機物質を開拓することにあつた。各種の物質探索と注意深い特性評価の結果、アルコール蒸気などを敏感に検出できる環境反応型発光性有機物質を見出すことが出来た。学術的意義だけでなく、応用の可能性も高い。

6. 主な論文等

- 1) Luminescence Properties and Crystal Structures of Dicyano(diimine)platinum(II) Complexes Controlled by Pt-Pt and Pt- π Interactions, M. Kato, C. Kosuge, K. Morii, J. S. Ahn, H. Kitagawa, T. Mitani, M. Matsushita, T. Kato, S. Yano, and M. Kimura, *Inorg. Chem.*, **38**, 1638-1641 (1999).
- 2) “有機 EL 素子とはどのようにして光るのか? 電気化学発光の検討”, 加藤昌子, *化学*, **54**, 65-66 (1999).
- 3) Anion-Controlled π -Stack of (Ethylenediamine-N,N')(1,10-phenanthroline-N,N')-platinum(II), M. Kato and J. Takahashi, *Acta Crystallogr.*, **C55**, 1809-1812 (1999).
- 4) Studies of the Lowest Excited Triplet State of $[\text{Pt}(\text{i-biq})(\text{CN})_2]$ by means of Time-Resolved EPR and Optical Spectroscopy, T. Funayama, M. Kato, H. Kosugi, M.

- Yagi, J. Higuchi, and S. Yamauchi, Bull. Chem. Soc., Japan, 73, 1541-1550 (2000).
- 5) Luminescence Properties and Assembled Structures of Dicyano(diimine)platinum(II) Complexes in Glassy Solution, M. Kato, M. Kozakai, C. Fukagawa, T. Funayama, and S. Yamauchi, Mol. Cryst. Liq. Cryst., 343, 35-40 (2000).
 - 6) Stereoselective Inclusion and Structure of Equatorial-trans-1,2-dichlorocyclohexane, M. Kato, K. Tanaka, and F. Toda, Supramol. Chem., 13, 175-180 (2001).
 - 7) Selective Formation of the Integrated Stacks of (-Diimine)(ethylenediamine)-platinum(II) and Neutral Systems of the Phenanthrene Type, M. Kato, J. Takahashi, Y. Sugimoto, C. Kosuge, S. Kishi, and S. Yano, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 747-752 (2001).
 - 8) “ 光る白金錯体の魅力 ” , 加藤昌子 , 学術月報, 54, 911-912 (2001).
 - 9) Vapochromism and Crystal Structures of Luminescent Dicyano(2,2'-bipyridine)-platinum(II), S. Kishi and M. Kato, Mol. Cryst. Liq. Cryst., in press.
 - 10) Bis(8-quinolinolato)platinum(II) and Its Synthetic Intermediate, 8-Hydroxyquinolinium Dichloro(8-quinolinolato)platinate(II) Tetrahydrate, M. Kato, Y. Ogawa, M. Kozakai, and Y. Sugimoto, Acta Crystallogr., in press.
 - 11) “ 気体分子や溶媒に感応して固体状態で発光変化を示す金属錯体 ” , 加藤昌子 , 光化学, in press.
 - 12) 「 環境感応型発光性ジイミン白金複核錯体 」 , 加藤昌子 , 特願 2001-253550.