



小林 厚志

(北海道大学大学院理学研究院化学部門)

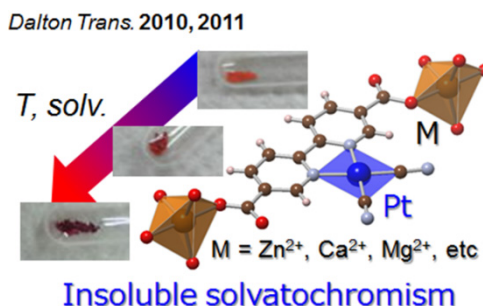
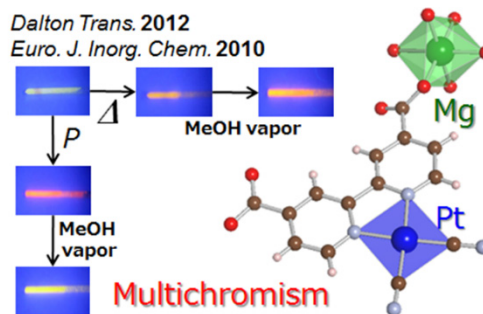
「多様な外部刺激に応答する環境応答型金属錯体群の創出」

外場に応答して自在に物性を変化させる環境応答型材料に注目が集まっている。外部刺激に応じて可逆的に色を変化させるクロミック材料は、環境中の物理パラメーターを目に見える色として示す知的材料として非常に有望である。我々は、蒸気吸脱着に伴う可逆的な色変化（ベイポクロミズム）にいち早く着目し、分子の配列変化に応じて鋭敏に色や発光色を変化させ得る Pt(II)-ジイミン系錯体や、プロトン脱着が可能なヒドラゾン金属錯体を発色団として活用することで、多様な外部刺激に応答するマルチクロミック材料へ展開してきた。以下、その概略を示す。

1. Pt(II)-ジイミン系錯体配位子を活用したマルチクロミック材料の創出¹

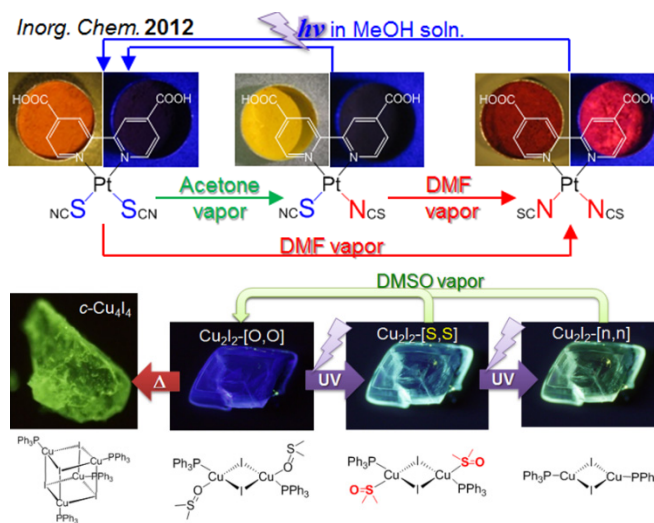
分子性 Pt(II)-ジイミン系錯体は、金属間相互作用に基づくベイポクロミズムを発現することは知られていたが、共有結合や配位結合によって高分子化した系はほとんど報告されていなかった。本研究ではカルボキシル基を有する錯体[Pt(CN)₂(H₂n-dcbpy)] (H₂n-dcbpy = n,n'-dicarboxy-2,2'-bipyridine) を配位子として活用し、金属イオンによって集積化すれば、多彩なクロミック系の構築が可能と考え、閉殻構造を有するアルカリ土類金属や 12 族金属との集積化を試みた。5,5'位にカルボキシル基を有する[Pt(CN)₂(5-dcbpy)]系では、錯体配位子と M イオン (M=Zn²⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, Sr²⁺, Ba²⁺) の交互配列により形成された一次元鎖が、積層することで金属間相互作用が有効に働くことを見出している。興味深いことに、これらの配位高分子は不溶性であるものの、種々の有機溶媒への浸漬により顕著な色変化を示し、これが配位高分子中の配位水が溶媒中へ抽出されることに起因していることを突き止めた。

一方、4,4'位にカルボキシル基を有する[Pt(CN)₂(4-dcbpy)]系では、Pt(II)錯体配位子が Zigzag 型に積層し、金属間相互作用は生じないものの、M イオンに配位した水分子を脱離させることにより、金属間相互作用の有効化に伴う、顕著な色変化を示すことを見出している。さらに Mg²⁺により集積化した系は、加熱だけでなく、すりつぶしやメタノール蒸気への曝露により、顕著な色変化を示すマルチクロミック材料であることを見出し、金属イオンによる集積化が多彩なクロミック系構築に対して有望である事を実証した。



2. 両座配位子の結合異性を活用したマルチクロミック錯体²

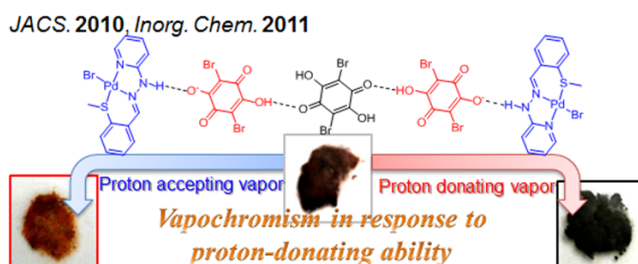
Pt(II)-ジイミン錯体系のベイポクロミズムは、ゲスト分子の吸脱着により誘起されるパッキング構造の変動が主因であり、Pt(II)錯体分子の形状はほとんど変化しない。両座配位子チオシアン酸イオン (SCN⁻) の結合異性により分子形状を大きく変化させれば、光に対する応答性を獲得しつつ、より劇的な蒸気応答性を実現できると期待し、[Pt(SCN)₂(H₂4-dcbpy)]錯体を合成した。低温下合成により SCN⁻イオンが S 原子で配位した結合異性体が単離されるが、アセトンや DMF への曝露により、顕著な色変化と発光の OFF-ON 変化を伴いつつ N 原子で配位した結合異性体へと変化する (右上図)。光や熱による異性化制御は盛んに研究されてきたが、蒸気曝露により異性化制御できる本発見は大変興味深い。



Pt(II)-NCS 錯体の光異性化反応はプロトン性溶媒中に限られ、固体状態における光応答性は乏しい。そこで、より配位子置換反応が進行しやすい Cu(I)錯体に両座配位子を結合させれば、光と蒸気に応答するマルチクロミック錯体の創出が可能と考え、ジメチルスルホキシドを両座配位子とする錯体 {Cu₂(μ-I)₂(PPh₃)₂(DMSO)₂} を合成した。本系では DMSO 末端 O 原子が Cu(I)イオンに結合した異性体が単離されるが、UV 光照射下では DMSO の異性化が進行し、青から黄緑への発光色変化が誘起され、DMSO 蒸気下では青色発光へ戻ることを見出した。

3. 酸性度制御可能なヒドラゾン錯体を基盤とするプロトン移動集積体³

プロトン脱着可能かつその酸性度を中心金属イオンにより制御可能なヒドラゾン錯体は、ゲスト分子の酸塩基性を認識しうる有望なレセプター分子と言える。本研究では、分子認識型ベイポクロミズムの創出を目指し、ヒドラゾン錯体をプロトンアクセプター、アニリン酸をプロトンドナーとするプロトン移動集積体を新規に構築した。興味深いことに、集積化に用いた溶媒に強く依存して水素結合ネットワークが構築され、蒸気分子の水素結合特性を反映したベイポクロミズムを示しつつ、温度によるプロトン移動が共存する系であることを見出した。プロトン移動が関わるベイポクロミズムはこれまで報告例が少なく、より知的な環境応答性材料の創出につながる可能性を秘めている。



本研究は、加藤昌子教授 (北大院理) と共に、加藤研所属の学生及び研究員の努力により得られた成果です。ヒドラゾン錯体に関する研究は、中島清彦教授 (愛教大化) のご協力の下行われた成果です。本研究に関わった全ての方に心より感謝申し上げます。今後は本奨励賞を励みに、より一層努力し、研究と教育に邁進していく所存です。

1. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2010**, 2465. *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 8012. *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 1878. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, 4469. *Chem. Eur. J.* **2015**, in press (10.1002/chem.201503247).
2. *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 7508. *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 13188.
3. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2010**, *83*, 905. *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, *132*, 15286. *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 8308. *Chem. Lett.* **2011**, *40*, 1335. *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 2573.