

有機ラジカル含有ジチオレート配位子からなる白金錯体の物性

(東大院理) ○草本哲郎, 久米晶子, 西原寛

【序】 我々は、外部刺激に応答して新奇/複合物性を発現する機能性物質の創製を目指し、研究を行っている。そして「特異な電子状態を有する錯体」と「強い錯体間相互作用」の2点に注目し、(1) 特異な機能、電子状態を有する錯体をデザインする (2) それが集積状態において互いに強く相互作用する (3) 外部刺激によって、錯体自身および錯体間に働く相互作用に摂動を与えることで、複合物性のスイッチング、新奇物性発現を実現する という bottom-up 的なアプローチ法を考えている。

このような物質の創製にあたり、我々は機能性分子の一つである tempo ラジカルに注目した。tempo ラジカルは不対電子を有しており、これに起因する様々な物性（磁性、酸化還元特性およびこれに連動した H⁺ 応答性）を発現する。今回我々は、tempo ラジカルを基本とし、さらに集積状態における強い分子間相互作用を期待して、図 1 のような tempo ラジカル含有ジチオレート配位子(tempo-dt)を設計した。一方、Pt(diimine)(dithiolate)錯体は、ドナー性の Pt-dithiolate 部位とアクセプター性の diimine 部位を同一錯体内に有しており、その特異な電子状態（分極した基底状態や光による分子内電子移動）に基づく光物性（ソルバトクロミズム、発光特性、非線形光学特性等）が精力的に研究されている。我々は、この Pt(diimine)(dithiolate)錯体に tempo-dt を組み込むことで、光/電位により新奇機能を発現する機能性物質の創製を試みた。

本発表では、tempo-dt およびこれを有する Pt 錯体(図 1(b))の合成、構造、物性について報告する。

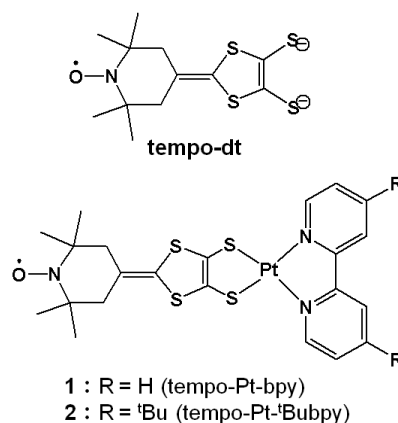


図 1 tempo-dt とこれを有する Pt 錯体の分子構造

【実験結果および考察】

tempo-dt:

図 2 に示す合成スキームに従い、tempo-dt をシアノエチル保護体として得た。

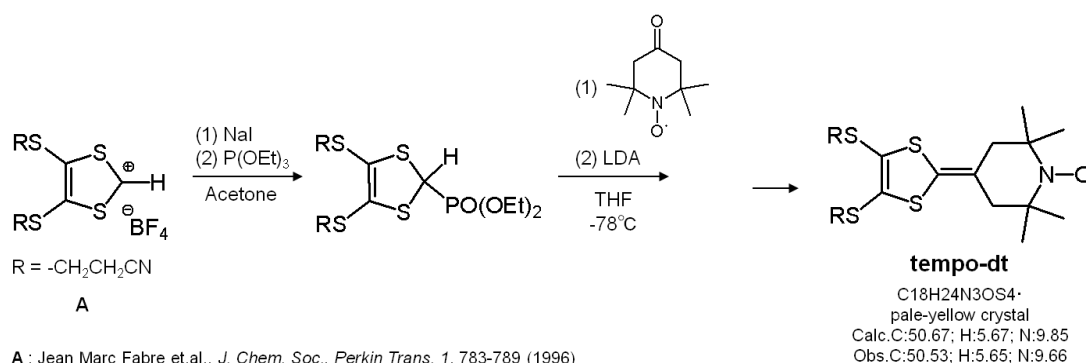
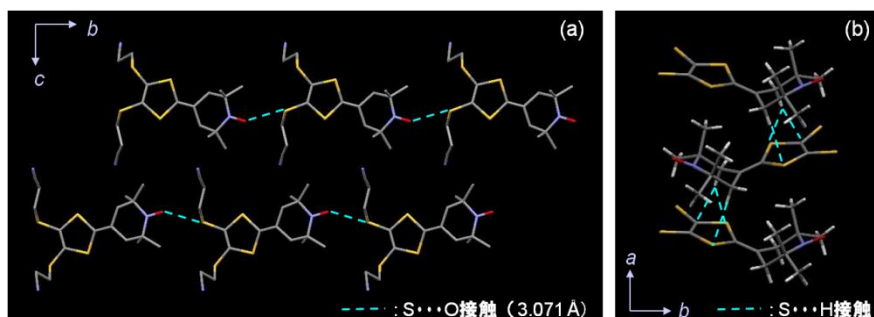


図 2 tempo-dt の合成スキーム

単結晶 X 線構造解析の結果を図 3 に示す。単位格子中には結晶学的に独立な tempo-dt 一分子が含まれており、tempo-dt 間には S···O 接触および幾つかの S···H 接触が存在した。中でも S···O 距離(3.071 Å)は、S, O 両原子の van der Waals 半径の和(3.32 Å)よりも約 0.25 Å 短くなっており、tempo-dt からなる金属錯体においても、このような S···O 接触を介した強い分子間相互作用の実現が期待できる。また、ESR および SQUID による磁気測定から、tempo-dt が不対電子を有することが確認された。



Crystal data for tempo-dt
(measured at 93 K):
monoclinic, $P2_1/a$,
 $a = 9.586(3), b = 12.083(4),$
 $c = 18.214(6) \text{ \AA}, \beta = 101.9530(10)^\circ,$
 $V = 2064.0(11) \text{ \AA}^3, Z = 4,$
 $R = 0.0482, R_w = 0.0937.$

図 3 tempo-dt の結晶構造 (a) a 軸投影図 (b) c 軸投影図

tempo-dt 含有 Pt 錯体:

tempo-dt を有する Pt(diimine)錯体として、図 1 に示す錯体 1 および 2 を合成した。

2 の単結晶 X 線構造解析の結果を図 5 に示す。2 は結晶学的には半分子が独立であり、Pt, N, O 原子は鏡映面上に位置していた。錯体の構造に注目すると、bipyridine-Pt-dithiolate 部位はほぼ平面であるものの、tempo 部位はこの平面から大きく反れた構造をとっており、2 は結晶中ではこの tempo 部位を同方向に揃えるように c 軸方向に積層していた (図 5(b))。

2 は他の Pt(diimine)(dithiolate)錯体と同様、ソルバトクロミズムを示し、電荷移動遷移に由来すると考えられる吸収ピークは、溶媒の極性が高くなるに従い短波長側にシフトした。このことから、2 が励起状態に比べ基底状態においてより分極していることが示唆された。

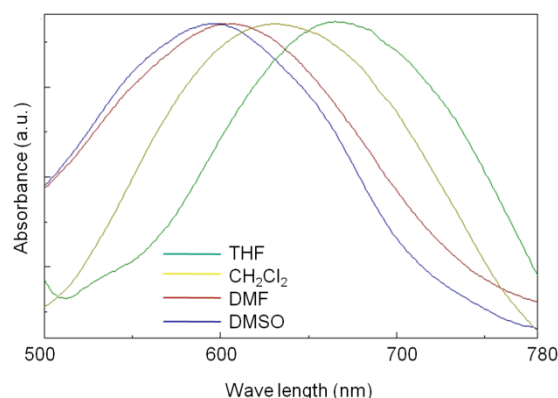
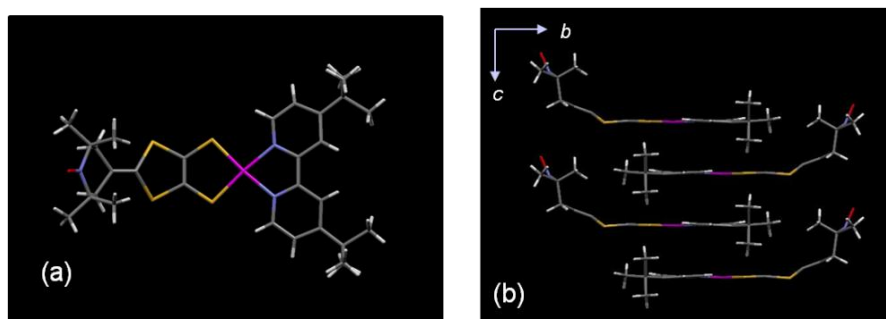


図 4 2 の吸収スペクトルの溶媒依存性



Crystal data for 2
(measured at 93 K):
orthorhombic, $Cmc2_1,$
 $a = 19.217(8), b = 22.894(9),$
 $c = 7.009(3) \text{ \AA}, V = 3084(2) \text{ \AA}^3,$
 $Z = 4, R = 0.0725, R_w = 0.1469.$

図 5 2 の結晶中における分子構造(a)および a 軸投影図(b)

当日は各々の構造、物性、電子状態について、より詳細に議論する予定である。