

(ジカルボキシ)ビピリジン白金(II)錯体の 構造変化を伴ったベイポクロミズム

(北大院・理)○米村 翼, 小林厚志, 加藤昌子

【序】 平面四配位白金(II)錯体は、積層することにより単核ユニットにはない光吸収や発光を示し、積層構造の僅かな変化、つまり白金間相互作用の変化により著しい色変化が期待できる系である。その中でも $[\text{Pt}(\text{CN})_2(\text{H}_2\text{dcbpy})]$ (H_2dcbpy = 4,4'-ジカルボキシ-2,2'-ビピリジン) (Figure 1)は、種々の溶媒蒸気に感応した発色・発光変化、すなわち、ベイポクロミズムを示す顕著な例として興味深い。¹⁾しかし、クロミズムの機構については未解明である。今回、結晶性を保った状態で現象追跡ができたので、この発色・発光変化の挙動と構造化学的検討について報告する。

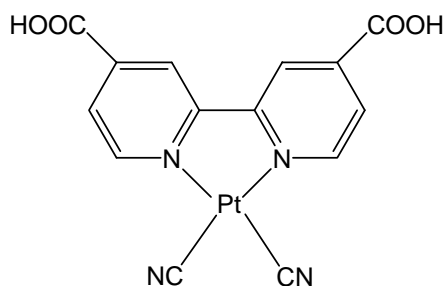


Figure 1. $[\text{Pt}(\text{CN})_2(\text{H}_2\text{dcbpy})]$

【実験】 $\text{Pt}(\text{CN})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ と H_2dcbpy をアンモニア水溶液中で2日間加熱還流した後、酸を加えることで $[\text{Pt}(\text{CN})_2(\text{H}_2\text{dcbpy})]$ を紫色固体として得た。再結晶の条件により錯体1分子に対して水4分子含む赤色結晶(以下、 $4\text{H}_2\text{O}$ 結晶)と錯体1分子に対してDMF2分子含む黄緑色結晶(以下、 2DMF 結晶)を得た。 $4\text{H}_2\text{O}$ 結晶をすり潰して乾燥した紫色粉末に対しDMF蒸気を曝した場合と、 2DMF 結晶に対して水を曝した場合の発光スペクトル変化を観察した。

【結果と考察】 $4\text{H}_2\text{O}$ 結晶をすり潰して乾燥した紫色粉末はDMFを曝すと発光スペクトルがブルーシフトし、さらに時間が経過すると短波長側に新たなピークが出現した(Figure 2)。色も紫色から赤色を経て黄色へと変化した。併せて粉末X線回折による追跡から $4\text{H}_2\text{O}$ 結晶に帰属できる回折パターンとともに、 2DMF 結晶の粉末X線回折パターンが現れることも確認した。これらからDMFを曝すことで2段階の構造変化を伴ったベイポクロミズムが起こることが示唆された。

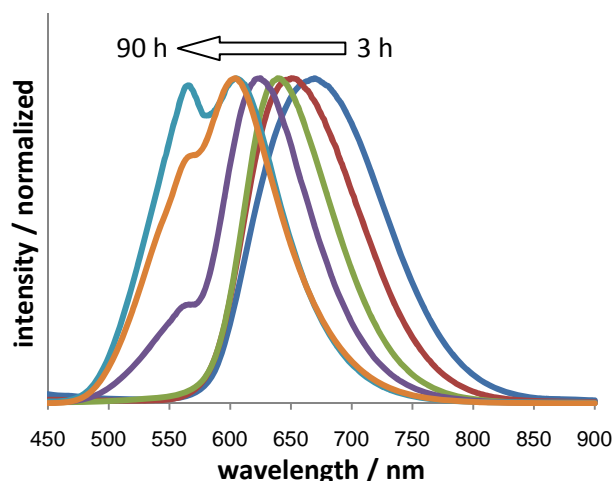


Figure 2. $[\text{Pt}(\text{CN})_2(\text{H}_2\text{dcbpy})]$ に DMF を 3 時間から 90 時間曝露した発光スペクトル (RT, $\lambda_{\text{ex}} = 400 \text{ nm}$)

(1) M. Kato, S. Kishi, *et al. Chem. Lett.*, **2005**, 34, 1368.

一方、2DMF 結晶を水に曝すと黄緑色から赤色へと変化した。これに伴い発光スペクトルもレッドシフトした。この実験に対しても同様に粉末 X 線回折を行った(Figure 3)。2DMF 結晶に水を曝して得られた粉末 X 線回折パターン **1** に注目すると、水を曝す前の 2DMF 結晶のパターン **2** とは明らかに異なり、4H₂O 結晶のパターン **3** にほぼ一致するパターンを示した。このことから包接した分子は容易に交換し、結晶性を保ったまま構造転移が起こることがわかった。

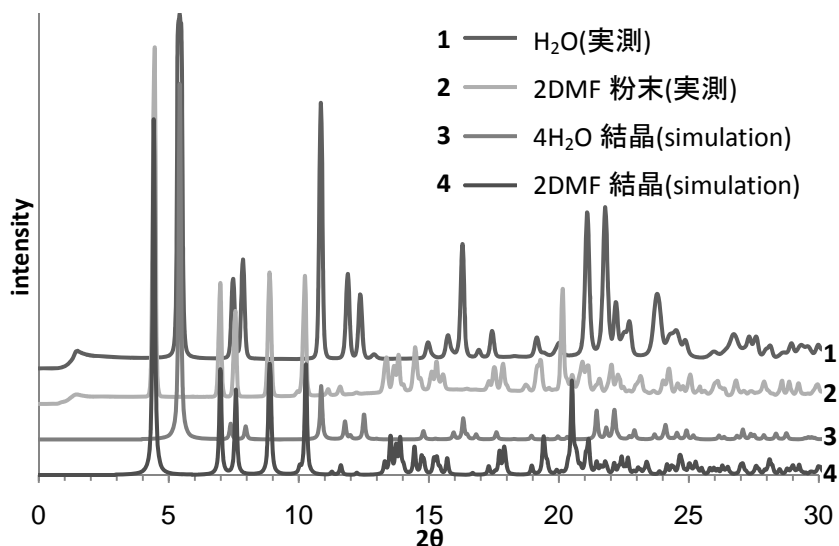


Figure 3. 2DMF 結晶に水を曝したときの粉末 X 線回折パターン (H₂O(実測)変化(X 線波長 = 1.2 Å))

今回、構造変化をリアルタイムに観測することに成功し、本系のベイポクロミズムの機構に重要な知見が得られた。今回生じたと考える構造転移イメージを Scheme 1 に示す。赤色結晶では錯体の水素結合ネットワークの形成による隙間のある結晶構造を形成するとともに、強い白金間相互作用を生じている(Pt···Pt = 3.231 Å)。一方、DMF 分子が入ると水素結合ネットワークが分断され、白金間が離れた配置をとる(Pt···Pt = 3.442 Å, 4.982 Å)。発色・発光の変化はこの白金間相互作用の変化とよく対応している。これらの構造が包接される分子により可逆的に交換されることが確認できたことも重要な成果であると考えられる。

Scheme 1. [Pt(CN)₂(H₂dcbpy)] の可逆的構造転移イメージ

