

(北大院理) ○小林厚志、原 啓史、米村 翼、加藤昌子

【序論】 ベイポクロミズムは様々な蒸気により誘起されるクロミック現象であり、近年では環境センシング機能として、ベイポクロミック材料は多くの注目を集めている。その中でも平面四配位型 Pt(II)-ジイミン錯体系は、蒸気分子が誘起する微小な構造変化が劇的な色変化を起こすことが可能な系であり、有望視されている。しかしながら、多くの Pt(II)-ジイミン錯体は、弱い分子間相互作用に基づく分子集積体であり、クリスタルエンジニアリングによるベイポクロミック機能の制御は難しいのが現状であった。そこで我々は、系統的な構造制御が可能な系を構築し、ベイポクロミック機能の制御を行うべく、光機能性 Pt(II)-ジイミン錯体を配位高分子化した新たなクロミック配位高分子系 $M[\text{Pt}(\text{CN})_2(\text{dcbpy})]$ ($M = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Zn}, \text{etc}; \text{H}_2\text{dcbpy} = m, m'$ -dicarboxy-2,2'-bipyridine ($m = 4 \text{ or } 5$)) の合成を行った。本発表では、特異なクロミック挙動を示す $\text{Zn}[\text{Pt}(\text{CN})_2(5,5'\text{-dcbpy})]$ と $\text{Mg}[\text{Pt}(\text{CN})_2(4,4'\text{-dcbpy})]$ について報告する。

【合成】 $[\text{Pt}(\text{CN})_2(\text{H}_2\text{dcbpy})]$ 錯体は非配位カルボキシル基を有し、その置換位置によって配位高分子化における構造制御が可能な発光性錯体配位子として機能しうる (Fig.1)。目的とする配位高分子 $M[\text{Pt}(\text{CN})_2(\text{dcbpy})] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ は、原料となる $[\text{Pt}(\text{CN})_2(\text{H}_2\text{dcbpy})]$ 錯体配位子を塩基性水溶液に溶解させ、金属塩 ($\text{CaCl}_2, \text{Mg}(\text{NO}_3)_2, \text{Zn}(\text{NO}_3)_2$) とゆっくと混合することで得られた。得られた配位高分子は一般的な有機溶剤、水などに対して不溶性の固体であった。

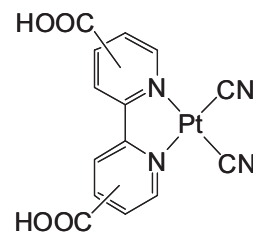


Fig.1 発光性錯体配位子 $[\text{Pt}(\text{CN})_2(\text{H}_2\text{dcbpy})]$

【 $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_{3.5}][\text{Pt}(\text{CN})_2(5,5'\text{-dcbpy})] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ の構造とサーモクロミズム】

$[\text{Pt}(\text{CN})_2(5,5'\text{-H}_2\text{dcbpy})]$ と $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ から得られた配位高分子 $\text{Zn}[\text{Pt}(\text{CN})_2(5,5'\text{-dcbpy})] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**1Zn**) の結晶構造を Fig.2 に示す。錯体配位子 $[\text{Pt}(\text{CN})_2(5,5'\text{-dcbpy})]^{2-}$ ユニットは $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_n]^{2+}$ ($n = 3 \text{ or } 4$) イオンと配位結合し、 b 軸方向に一次元無限鎖構造を有していた。 a 軸方向に $[\text{Pt}(\text{CN})_2(5,5'\text{-dcbpy})]^{2-}$ が積層し、平均 3.3 Å の Pt...Pt 間距離から、金属間相互作用の存在を強く示唆している。 Zn^{2+} イオンは六配位八面体構造を有し、一つの Zn^{2+} イオン当たり 3~4 分子の水が配位していた。吸着等温線測定により (Fig. 3)、**1Zn** はメタノール蒸気を吸着できないものの、水の可逆的吸脱着は可能であり、ヒステリシスが観測されたことから、水分子の吸脱着過程には構造変化を伴うことが示唆された。

Fig.4 に **1Zn** の発光スペクトルの温度依存性を示す。303 K において 614 nm に観測された発光ピークが、昇温することで徐々にシフトし、373 K

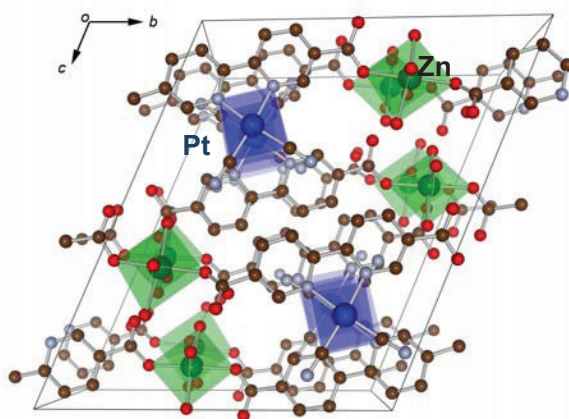


Fig. 2. **1Zn** の結晶構造 (a 軸投影図)

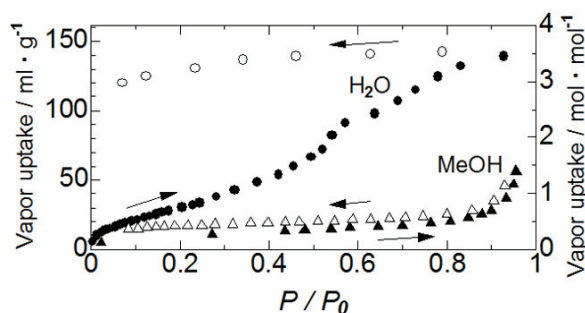


Fig. 3. **1Zn** の 293K における吸着等温線

においては 671 nm までレッドシフトした。温度を 303 K に下げると元のスペクトルに戻ったことから、**1Zn** はサーモクロミック材料であると言える。熱重量分析の結果から、100°C までの昇温で 4 水和物分に相当する重量減少が観測され、粉末 X 線回折でも金属間相互作用の方向に対応する 400 反射が高角側へシフトしたことから、このサーモクロミズムは、水の吸脱着に金属間相互作用が連動した構造変化に由来していることが明らかとなった。同様の変化は、種々の有機溶媒の液体や蒸気にさらすこともよっても観測されており (Fig. 4(下))、配位高分子 **1Zn** は熱、真空、蒸気、湿度などに応答する多機能型環境センサーとして有望と考えられる。

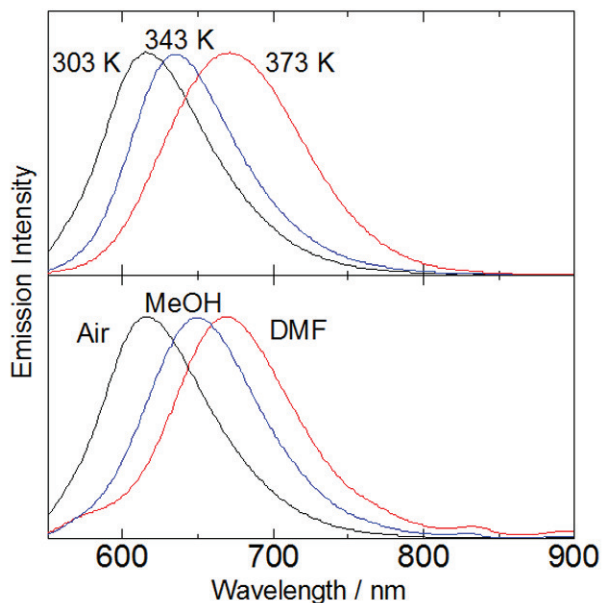


Fig. 4. **1Zn** の発光スペクトルの温度依存性(上)
各種媒体中における発光スペクトル(下) $\lambda_{ex}=519$ nm

【 $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_5][\text{Pt}(\text{CN})_2(5,5'\text{-dcbpy})]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ の構造とスイッチングベイポクロミズム】

$[\text{Pt}(\text{CN})_2(4,4'\text{-H}_2\text{dcbpy})]$ と $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ から得られた配位高分子 $\text{Mg}[\text{Pt}(\text{CN})_2(4,4'\text{-dcbpy})]$ (**2Mg**) の結晶構造を Fig. 5 に示す。 $[\text{Pt}(\text{CN})_2(\text{dcbpy})]^{2-}$ 錯イオンがカラム状に集積し、 $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ イオンと配位結合および水素結合することにより、 2.9×5.0 Å² 径の細孔が形成されている事が明らかとなった。元素分析の結果から配位高分子 **2Mg** は 9 水和物であり、 Mg^{2+} イオンに結合している 5 つの水分子以外に、非配位の 4 つの水分子が細孔内に取り込まれていると考えられる。カラム内での白金間距離は 3.8624(3) Å と 5.0550(3) Å であり、**1Zn** とは異なり金属間相互作用は存在しないことが示唆される。配位高分子 **2Mg** の発光スペクトルを Fig. 6 に示す。**2Mg** は 560 nm と 620 nm を極大とするスペクトルを示したが、試料を真空乾燥すると、薄黄色から橙黄色へと変化すると同時に、発光スペクトルにおいて 620 nm 成分の増大が見られた。これら 2 つの状態にメタノールを曝すと、真空乾燥されていないものは発光帯が 540 nm へ、乾燥されたものは 625 nm へと、それぞれ異なる発光へと変化するベイポクロミック挙動が観測された。したがって、**2Mg** は取り込まれている水和水の違いによってベイポクロミック特性のスイッチングが可能と考えられ、従来までのベイポクロミック材料とは一線を画した新しい環境センシング材料として有望と言える。

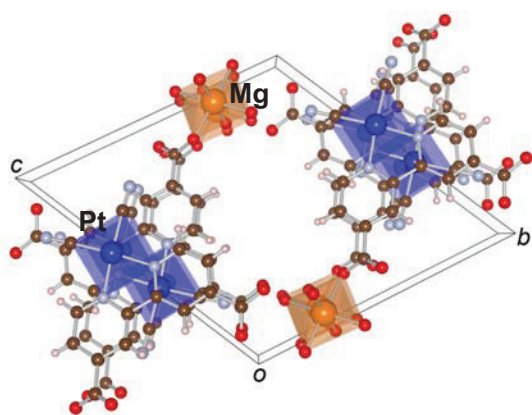


Fig. 5. **2Mg** の結晶構造(a 軸投影図)

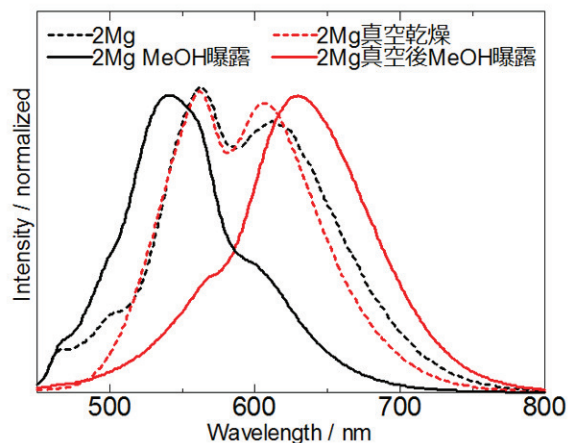


Fig. 6. 真空乾燥前後の発光スペクトルとメタノール蒸気応答性 ($\lambda_{ex}=400$ nm, RT)