

(北大院総合化学¹・北大院理²)○屋代尚希¹・青木理恵²・小林厚志²・張浩徹²・加藤昌子²

【はじめに】

白金ブルーファミリーと呼ばれる複核錯体系は、酸化還元により多量化、混合原子価状態を発現させる

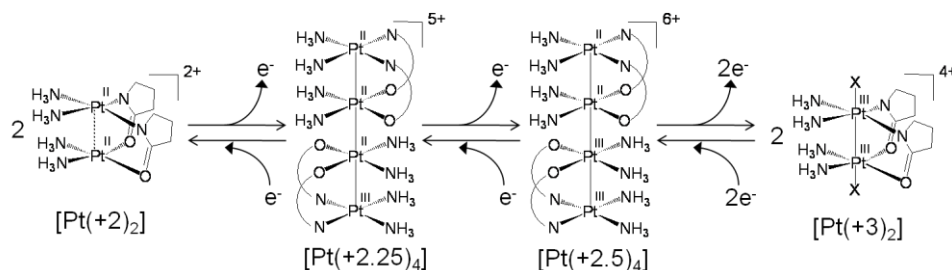


Figure 1. 白金ブルー錯体の示す酸化還元挙動^[1]

(Figure 1)ことで興味深い発色挙動を示す。^[1] 一方、シクロメタレート型配位子を有する白金錯体は、カルボアニオンの強い σ 供与性と複核構造の形成による金属間相互作用に基づいた強発光性を示すことが知られているが、混合原子価種については報告例がない。我々はシクロメタレート型配位子として 2-フェニルピリジン(Hppy)、架橋配位子としてアセトアミド(Haam)を用いた白金(III)複核錯体[Pt₂Cl₂(ppy)₂(aam)₂] (Figure 2)を合成し、この錯体が溶液中でトリエチルアミン等により容易に還元されて混合原子価状態を発現することを見出している。^[2] 本研究では、

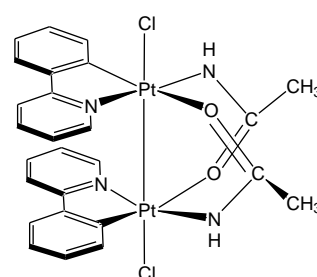


Figure 2.

[Pt^{III}₂Cl₂(ppy)₂(aam)₂]
の構造

Hppy に加えベンゾ[h]キノリン(Hbzn)および 2-(p-トリル)ピリジン(Hptpy)を用いた新たなアミダト架橋シクロメタレート型白金複核錯体を合成し、これらの錯体が混合原子価状態において興味深いソルバトクロミズムやフォトクロミズムを示すことが明らかとなったので報告する。

【合成】

単核錯体(Bu₄N)[Pt^{II}Cl₂(ppy)]を塩基性 CH₃CN 溶液中で反応後、HNO₃/HCl を添加することにより複核錯体 [Pt^{III}₂Cl₂(ppy)₂(aam)₂]を合成した。^[2] この錯体を溶液中でトリエチルアミンによって還元することで紺色固体を得た。また、ppy 錯体の合成法を参考に Hbzn や Hptpy をシクロメタレート型配位子として用いた白金(III)複核錯体[Pt₂Cl₂(L)₂(aam)₂](L = ptpy, bzqn)を合成し、混合原子価種と考えられる紺色錯体を得た。これらの錯体は ¹H NMR、IR、ESI-MS、元素分析により同定を行った。

【結果と考察】

シクロメタレート型配位子として ppy 配位子を有する紺色錯体の各種溶媒中における吸収スペクトルの測定結果を Figure 3 に示す。混合原子価種に特徴的な原子価間電荷移動遷移(IVCT)が、アセトンを除くいずれの溶媒中においても近赤外領域に観測された。本錯体が NMR 不活性であることを考慮すると、得られた紺色錯体は Pt(II)/Pt(III)に基づく混合原子価状態をとっていると考えられる。また、この錯体が溶媒の種類に応じて吸収スペクトルを

大きく変化させる、顕著な溶バトクロミック挙動を示すことが明らかとなった。各溶液について ESI-MS スペクトルにて検討を行ったところ、MeOH 溶液中では複核ユニットの多量化に由来するピーク ($m/z = 1770.8$) が観測されたのに対し、アセトン溶液中では主に複核ユニットにアセトン分子が結合したと考えられるピーク ($m/z = 871.1$) が観測された。したがって、溶液中で複核ユニットがとる集積状態の違いが本錯体の示す溶バトクロミズムの要因になっていると考えられる。

さらに興味深いことに、ppy 錯体はアセトン溶液中においてフォトクロミズムを示すことが見出された。Figure 4 に混合原子価 ppy 錯体の光照射(300 nm)による UV-vis スペクトルの変化を示す。光照射に伴い、562 nm に見られた吸収帯が減少し、1 時間後には紫色だった溶液がほぼ無色へと変化した。また、光照射後の溶液を暗所に 70 時間静置させることで 562 nm の吸収帯がほぼ完全に回復し、再びもとの紫色溶液へと戻ることが確認された。光照射前後の構造変化について ESI-MS スペクトルにて検討を行ったところ、光照射によって新たに $m/z = 519.55$ の質量を有する光生成物が生じていることが示唆された。MeOH や CH_3CN 溶液中ではこのようなフォトクロミック応答性を示さなかったことから、溶媒に依存して変化する混合原子価種の集積構造とアセトン分子の反応性が、この錯体の示すフォトクロミック応答性に大きな影響を与えていると考えられる。他のシクロメタレート型配位子を有する、bzqn 錯体や ptpy 錯体についても混合原子価状態でフォトクロミック挙動を示すことを見出しており、詳細については当日報告する。

【参考文献】

- [1] K.Sakai *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 8366.
- [2] 杉村ら 第 58 回錯体化学討論会 2008 年 2Ba-16

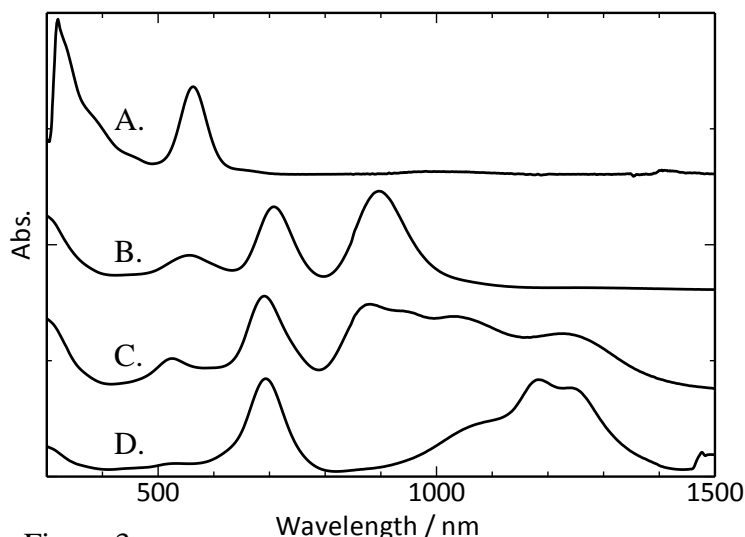


Figure 3. 各種溶液中での混合原子価 ppy 錯体の UV-vis-NIR スペクトル (A. アセトン、B. DMSO、C. CH_3CN 、D. MeOH 溶液)

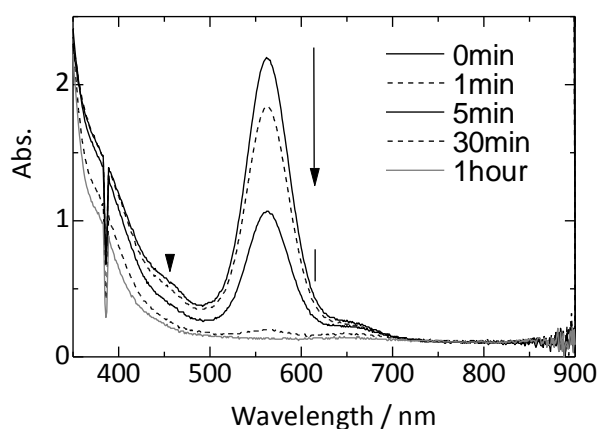


Figure 4. 混合原子価 ppy 錯体への光照射(300 nm)による UV-vis スペクトル時間変化 (アセトン溶媒中)