

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 6 月 7 日現在

機関番号：10101

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K17827

研究課題名(和文) 光応答性錯体の自己集積に基づく多重スイッチング材料の創製

研究課題名(英文) Multistep switchable materials based on the assembly of photofunctional metal complexes

研究代表者

吉田 将己 (Yoshida, Masaki)

北海道大学・理学研究院・助教

研究者番号：20712293

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：本課題では、強発光性や多彩な光学特性、外場応答、導電性等に注目が集まる集積型白金錯体に対し、外部刺激等を用いてその物性を自在に制御することを目指した。その結果、水素結合によって発光性白金錯体を溶液内で集積させるとともに、従来は困難であった色調と酸化状態の電気化学的な多段階制御である「多段階エレクトロクロミズム」に成功した。さらに、部分酸化状態をとる集積型白金錯体を用いることで、エレクトロクロミズムの色調変化の範囲を共存させる分子によって大きく変化させることに成功した。これらの成果は、分子科学に立脚したセンサー材料、電子デバイス材料を開発する重要な知見を与えるものと期待される。

研究成果の概要(英文)：In this work, we tried to investigate the development of stimuli-responsive materials driven by the self-assembly/dissociation of photofunctional Pt(II) complexes. As a result, we have discovered (i) the multistep electrochromic material based on the self-assembled mixed-valent platinum complex by the introduction of hydrogen bonds, and (ii) the post-synthetically color-tunable electrochromic material based on the coordination/dissociation of guest molecules on the redox-bistable mixed-valent platinum complex. These results provide the new strategy to construct multifunctional electronic devices based on the self-assembly of Pt(II) complexes.

研究分野：錯体化学

キーワード：錯体化学 光物性

1. 研究開始当初の背景

白金イオンと有機配位子からなる白金錯体は、特異な光学特性を有することから発光材料やセンサー材料として盛んに研究がなされている。この白金錯体が一次元に集積した集積型鎖状白金錯体は、その金属間相互作用に由来する強発光性や、部分酸化に基づく「ナノサイズの導線」としての挙動を示す非常に興味深い化合物群である。これまでに、固体中において部分酸化状態の伝導性を評価した研究や、集積挙動を溶液中で制御し発光性を変調させる研究は数多く報告されているが、一方で外部刺激を用いて集積状態由来の強発光性と部分酸化状態を同時にスイッチングすることはその可逆性の低さから困難であった。そのため、上記のように集積型白金錯体は多くの興味深い性質を有するにも関わらず、それらは独立して研究が進められていた。

2. 研究の目的

本研究では、集積型白金錯体に金属間相互作用の形成・開裂を伴う多段階スイッチング能を付与し、分子科学を基盤とした新奇な電子材料開発の礎とすることを目的とした。特に、(1)集積状態を安定化する水素結合や長鎖アルキル基を導入したり、(2)金属間をより近接させる多座の架橋配位子を用いたりすることで、効率的に白金間を集積させるとともに外部刺激によって制御するための方法論の開拓を試みた。

3. 研究の方法

上述のとおり、本研究では2つの研究項目を実施した。以下にそれぞれの項目に関する具体的な研究の方法を述べる。

**研究項目(1): 水素結合や疎水効果を用いた白金複核錯体の集積化**

従来、強発光性の白金錯体は有機 EL デバイスの基礎研究として数多く研究がなされてきた。また、溶液内での集積状態を変化させることでその発光挙動を変化させる例も数多く報告されている。しかしながら、これらの錯体は部分酸化状態を発現することはなく、集積状態という興味深い状態を取っているにもかかわらず、それを活かした電子デバイス等への応用が制限されている。

そこで、強い電子供与性により強発光性を示すシクロメタレート型白金錯体(図1)に対し、溶液中での集積状態と部分酸化状態の発現を目的とし、白金間を近接させる架橋配位子を導入し酸化還元活性な複核構造とした。さらに、これを用いて水素結合や疎水効果によってそれら複核構造が高次集積化したような機能性構造体の構築を試みた。またこれに対し電気化学測定や光照射を行うことで光物性・電子物性の切り替えと連動した集積体の可逆的な形成・開裂を試みた。

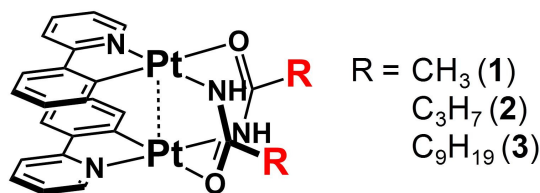


図1. 本研究で用いた白金錯体の構造

**研究項目(2): 三座架橋配位子を用いた白金錯体の構築と色調スイッチング機能**

上記(1)のシクロメタレート型白金複核錯体は多彩な機能を持つ反面、空气中に不安定であり集積状態の取扱いに難があった。そこで、異なるアプローチとしてシクロメタレート型配位子よりも電子供与性の弱いピピリジン配位子を用いつつ、三座架橋配位子を用いることで白金原子間の相互作用を促すこととして研究を進めた。この錯体について詳細に電気化学測定・分光電気化学測定を行うとともに、部分酸化状態における単結晶構造解析や量子化学計算、磁化率測定などを用いてその電子状態を詳細に検討した。その結果、今回合成した錯体が共存するゲスト分子に強く依存して色調スイッチング能を変化させることを見出した。

4. 研究成果

**研究項目(1): 水素結合や疎水効果を用いた白金複核錯体の集積化**

まず、錯体間の溶液中での自己集積を進行させるために、白金錯体へと水素結合性のアセトアミド配位子を導入した錯体 1 (図1)に着目し、その溶液内挙動および物性変化について検討を行った。その結果、想定通りアセトアミド配位子間の水素結合により白金錯体の多量化が進行するとともに、部分酸化を受けることでPt(+2.33)の混合原子価状態三量体が生成した(図2、中央)。

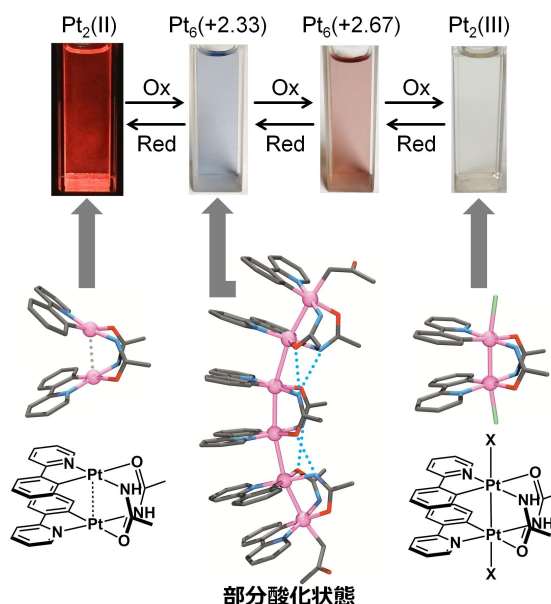


図2. 錯体 1 の多段階エレクトロクロミズム

さらに、この見出された錯体 **1** の三量体について外部刺激による集積状態の制御を試みた。まず、この三量体について電気化学的に還元を行ったところ、三量体の開裂をともなった還元が進行し赤色の2価錯体が得られた。この錯体は紫外光照射にともない赤色発光を示す ( $\lambda_{\max} = 643 \text{ nm}$ ,  $\Phi = 0.14$ )。一方、この三量体を酸化したところ、やはり三量体の開裂をともなった酸化が進行し黄色の3価錯体が得られた。この反応は空気下で光照射を行うことでも同様に進行した。さらにこれらの酸化還元反応は可逆的に進行したことから、外部刺激によって錯体 **1** の集積状態を制御するとともに、その光物理特性のスイッチングに成功したことが確認された (発表論文⑦)。

さらにこの結果に基づき、長鎖アルキル基を導入することでこの集積状態の変化をマクロレベルの自己集合と連動することにも成功した。具体的には、この錯体 **1** 上に *n*-ノニル基を導入した錯体 **3** について同様の検討を行った。その結果、この錯体 **3** は酸化還元にもなう色変化と同期し、メゾサイズの凝集体が形成したり消滅したりする挙動が確認された。このような凝集は錯体 **1** ではみられなかったことから、*n*-ノニル基の導入により「ナノレベルの部分酸化状態」と「マクロレベルの集積状態」の同時制御が達成されたことが示された。

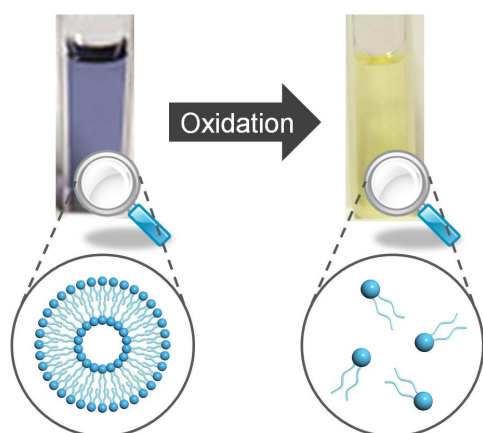


図3. 錯体 **3** が示す酸化還元に伴う凝集状態変化の概念図

### 研究項目(2): 三座架橋配位子を用いた白金錯体の構築と色調スイッチング機能

戦略(1)においては、強発光とともに酸化還元状態の多様性を発現させるために、シクロメタレート型配位子を白金上に導入していた。しかしそのために空気に対する不安定性が増大し、目的とする部分酸化状態は空気曝露により容易に最高酸化数である3価へと酸化されてしまうという問題点があった。

そこで、戦略(2)としては空気への安定性を向上するための戦略として、シクロメタレート型配位子に替えてピピリジン配位子を用いることとした。ただし、このままでは低酸

化数状態が極端に安定化されることが予想されたので、酸化還元状態の多様性を確保するために剛直な多座架橋配位子を用い、3つ以上の白金間を強制的に近接させることで最高被占軌道 (HOMO) の不安定化を試みた。具体的には、架橋配位子としてピリジン-2,6-ジチオオラートをを用いた図4の白金三核錯体 **4** に着目し、その物性変化および刺激応答性について検討を行った。

その結果、確かにこの錯体 **4** は低酸化数の2価の状態、および部分酸化状態とともに空气中で安定に発現することを見出した。さらに極めて興味深いことに、共存させるゲスト分子の種類によって、この部分酸化状態の色調を大きく変化させることにも成功した (図4)。これらの挙動は、それぞれの状態における単結晶構造解析、紫外可視近赤外吸収スペクトル、および磁化率測定で詳細に追跡するとともに、量子化学計算によりその色調変化の由来を解明することに成功した。

これらの測定結果より、このような簡便な色調調整は一次元鎖状の部分酸化状態を用いることで達成できた特異な性質であることが判明した。この性質は電気化学的に色調を変化させる「エレクトロクロミック材料」を開発する上で非常に簡便に色調を調整する新たな方法論となると期待している。

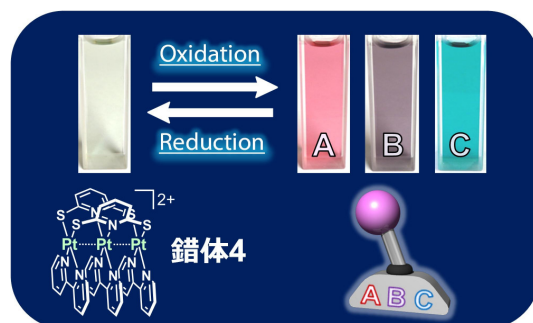


図4. 錯体 **4** が示すゲスト分子の種類に依存した色調変化

なお、研究代表者らは本研究のコンセプトに基づき、これらの成果を含む総説 (発表論文③) を執筆することで本コンセプトを世界に提案した。

### その他の成果について

本研究では主に溶液中における白金錯体の光学特性・電子状態のスイッチング能の開発に注力してきたが、一方でこのようなスイッチング能を固体中で発現する試みも並行して検討してきた。その中でも、メソポーラス有機シリカへと白金錯体を担持する (発表論文②) とともに、その集積状態を蒸気曝露によりスイッチングする (未発表データ) という興味深い成果も見出されてきており、本研究で得られた「集積型白金錯体の物性スイッチング」という知見をさらに発展させる萌芽的な成果も得られていることは強調しておきたい。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 8 件)

- ① T. Ogawa, W. M. C. Sameera, M. Yoshida, A. Kobayashi, M. Kato, Luminescent Ionic Liquids Based on Cyclometalated Platinum(II) Complexes Exhibiting Thermochromic Behaviour in Different Colour Regions, *Dalton Trans.*, Vol. 47, 2018, pp. 5589–5594. 査読有, DOI: 10.1039/c8dt00651b
- ② M. Yoshida, K. Saito, H. Matsukawa, S. Yanagida, M. Ebina, Y. Maegawa, S. Inagaki, A. Kobayashi, M. Kato, Immobilization of Luminescent Platinum(II) Complexes on Periodic Mesoporous Organosilica and their Water Reduction Photocatalysis, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, Vol. 358, 2018, pp. 334–344. 査読有, DOI: 10.1016/j.jphotochem.2017.09.008
- ③ M. Yoshida, M. Kato, Regulation of Metal–Metal Interactions and Chromic Phenomena of Multi-Decker Platinum Complexes Having  $\pi$ -Systems, *Coord. Chem. Rev.*, Vol. 355, 2018, pp. 101–115. 査読有, DOI: 10.1016/j.ccr.2017.07.016
- ④ H. Ohara, T. Ogawa, M. Yoshida, A. Kobayashi, M. Kato, Reversible Luminescent Colour Changes of Mononuclear Copper(I) Complexes Based on Ligand Exchange Reactions by N-heteroaromatic Vapours, *Dalton Trans.*, Vol. 46, 2017, pp. 3755–3760. 査読有, DOI: 10.1039/c7dt00532f
- ⑤ P. Kar, M. Yoshida, Y. Shigeta, A. Usui, A. Kobayashi, T. Minamidate, N. Matsunaga, M. Kato, *Angew. Chem. Int. Ed.*, Vol. 56, 2017, pp. 2345–2349 (Selected as a Back Cover Picture). 査読有, DOI: 10.1002/anie.201611085
- ⑥ P. Kar, M. Yoshida, A. Kobayashi, L. Routaboul, P. Braunstein, M. Kato, Colour Tuning by the Stepwise Synthesis of Mononuclear and Homo- and Hetero-dinuclear Platinum(II) Complexes Using a Zwitterionic Quinonoid Ligand, *Dalton Trans.*, Vol. 45, 2016, pp. 14080–14088 (Selected as a Inside Front Cover Picture). 査読有, DOI: 10.1039/c6dt02328b
- ⑦ M. Yoshida, N. Yashiro, H. Shitama, A. Kobayashi, M. Kato, A Redox-Active Dinuclear Platinum Complex Exhibiting Multicolored Electrochromism and Luminescence, *Chem. Eur. J.*, Vol. 22, 2016, pp. 491–495. 査読有, DOI: 10.1002/chem.201504478
- ⑧ T. Ogawa, M. Yoshida, H. Ohara, A. Kobayashi, M. Kato, Dual-emissive Ionic Liquid Based on an Anionic Platinum(II) Complex, *Chem. Commun.*, Vol. 51, 2015, 13377–13380. 査読有, DOI: 10.1039/c5cc04407c

[学会発表] (計 20 件)

- ① M. Yoshida, C. Wakasugi, W. M. C. Sameera, A. Kobayashi, M. Kato, Facile Synthesis and Photophysical Properties of Pt(II) Complexes Having a Dicarbanion Ligand, 日本化学会第 98 春季年会, 2018/3/20-23, 日本大学船橋キャンパス (千葉県・船橋市)
- ② M. Yoshida, N. Yashiro, H. Shitama, A. Kobayashi, M. Kato, Multicolored electrochromism and luminescence of a redox-active double-decker platinum complex, The 13th Nanjing University-Hokkaido University-NIMS-Jiaying University Joint Symposium, 2017/10/27-28, 嘉興 (中国)
- ③ 若杉 宙泳, 吉田 将己, W. M. C. Sameera, 小林 厚志, 加藤 昌子, ジカルボアニオンを持つ配位子を導入した新規 Pt(II)錯体の光物性, 第 7 回 CSJ 化学フェスタ 2017, 2017/10/17-19, タワーホール船堀 (東京都・江戸川区)
- ④ 若杉 宙泳, 吉田 将己, W. M. C. Sameera, 小林 厚志, 加藤 昌子, ビフェニルジアニオン誘導体を配位子にもつ新規白金 (II)錯体の合成と光物性, 錯体化学会第 67 回討論会, 2017/9/16-18, 北海道大学札幌キャンパス (北海道・札幌市)
- ⑤ 吉田 将己, 中島 愛梨, W. M. C. Sameera, 小林 厚志, 加藤 昌子, 部分酸化型鎖状白金六核錯体の物性およびその電子状態解析, 日本分析化学会第 66 年会, 2017/9/9-12, 東京理科大学葛飾キャンパス (東京都・葛飾区)
- ⑥ M. Yoshida, H. Shitama, W. M. C. Sameera, A. Kobayashi, M. Kato, Color-tunable Electrochromism and Mixed-valency of a Triple-decker Platinum Complex, 6th Asian Conference on Coordination Chemistry, 2017/7/23-28, メルボルン (オーストラリア)
- ⑦ 吉田 将己, 舌間 穂高, W. M. C. Sameera, 小林 厚志, 加藤 昌子, エレクトロクロミックな白金三核錯体のハロゲン化物イオンによる色調チューニング, 日本化学会第 97 春季年会, 2017/3/16-19, 慶応義塾大学日吉キャンパス (神奈川県・横浜市)
- ⑧ M. Yoshida, K. Saito, H. Matsukawa, S. Yanagida, A. Kobayashi, Y. Maegawa, S. Inagaki, M. Kato, Photophysical properties and hydrogen-evolving reaction of platinum(II) complexes immobilized on the

- periodic mesoporous organosilica, 2017 International Conference on Artificial Photosynthesis, 2017/3/2-5, 立命館大学朱雀キャンパス (京都府・京都市)
- ⑨ 中島 愛梨, 吉田 将己, 小林 厚志, 加藤 昌子, 長鎖アルキル基を搭載したシクロメタレート型白金複核錯体の集積挙動の制御, 第6回 CSJ 化学フェスタ 2016, 2016/11/14-16, タワーホール船堀 (東京都・江戸川区)
- ⑩ 吉田 将己, 舌間 穂高, 小林 厚志, 加藤 昌子, SNS 架橋白金三核錯体の示すエレクトロクロミズムの機構解析, 日本分析化学会第 65 年会, 2016/9/14-16, 北海道大学札幌キャンパス (北海道・札幌市)
- ⑪ M. Yoshida, H. Shitama, W. M. C. Sameera, A. Kobayashi, M. Kato, Reversible Electrochromism and Mixed-valency of a Triple-decker Platinum Complex Bridged by SNS Ligands, 錯体化学会第 66 回討論会, 2016/9/10-12, 福岡大学七隈キャンパス (福岡県・福岡市)
- ⑫ M. Yoshida, H. Shitama, A. Kobayashi, M. Kato, Mixed-Valency and Electrochromism of a Triple-Decker Platinum Complex, The 15th International Conference on Molecule-Based Magnets, 2016/9/4-8, 仙台国際センター (宮城県・仙台市)
- ⑬ 齋藤 賢人, 吉田 将己, 小林 厚志, 前川 佳史, 稲垣 伸二, 加藤 昌子, メソポーラス有機シリカへの種々の白金錯体の固定化と発光特性, 第 28 回配位化合物の光化学討論会, 2016/8/8-10, 京都工芸繊維大学 (京都府・京都市)
- ⑭ M. Yoshida, H. Shitama, A. Nakajima, N. Yashiro, A. Kobayashi, M. Kato, Mixed-valency and Electrochromism of Redox-active Multinuclear Platinum Complexes, 42nd International Conference on Coordination Chemistry, 2016/7/3-8, ブレスト (フランス)
- ⑮ 舌間 穂高, 吉田 将己, 小林 厚志, 加藤 昌子, S<sup>N</sup>S 架橋白金三核錯体の特異な混合原子価状態とエレクトロクロミック挙動, 日本化学会第 96 春季年会, 2016/3/24-27, 同志社大学京田辺キャンパス (京都府・京田辺市)
- ⑯ M. Yoshida, N. Yashiro, H. Shitama, A. Kobayashi, M. Kato, Multistep electrochromic behavior of an acetamidato-bridged dinuclear platinum complex bearing a cyclometalating ligand, The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2015, 2015/12/15-20, ホノルル (米国)
- ⑰ 舌間 穂高, 吉田 将己, 小林 厚志, 加藤 昌子, S<sup>N</sup>S 架橋白金三核錯体の合成と物性, 第 5 回 CSJ 化学フェスタ 2015, 2015/10/13-15, タワーホール船堀 (東京都・江戸川区)

- ⑱ M. Yoshida, H. Shitama, A. Nakajima, N. Yashiro, A. Kobayashi, M. Kato, Photochemical behaviors and reactivities of amidato-bridged cyclometalated dinuclear Pt(II) complexes, 錯体化学会第 65 回討論会, 2015/9/21-23 奈良女子大学 (奈良県・奈良市)
- ⑲ 中島 愛梨, 舌間 穂高, 吉田 将己, 小林 厚志, 加藤 昌子, 長鎖アルキル基を導入したシクロメタレート型白金複核錯体の合成と集積制御, 錯体化学会第 65 回討論会, 2015/9/21-23 奈良女子大学 (奈良県・奈良市)
- ⑳ M. Yoshida, N. Yashiro, H. Shitama, A. Kobayashi, M. Kato, Multistep Electrochromic Behavior of an Acetamidato-Bridged Mixed-Valent Platinum Complex Bearing a Cyclometalating Ligand, 5th Asian Conference on Coordination Chemistry, 2015/7/12-16, 香港 (中国)

〔図書〕 (計 1 件)

- ① 吉田 将己, ゲスト分子を見分けて色とスピン状態を切り変えるセンサー結晶, 「ぶんせき」, 日本分析化学会, 2017 年, p. 201.

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

吉田 将己 (YOSHIDA, Masaki)  
北海道大学・大学院理学研究院・助教  
研究者番号: 20712293

### (2) 研究協力者

加藤 昌子 (KATO, Masako)  
小林 厚志 (KOBAYASHI, Atsushi)  
舌間 穂高 (SHITAMA, Hotaka)  
中島 愛梨 (NAKAJIMA, Airi)  
SAMEERA, W. M. C.