

平成 21 年 4 月 30 日現在

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2007～2008

課題番号：19550073

研究課題名(和文) ゲスト分子取り込み機能を有するフォトクロミック金属錯体の合成

研究課題名(英文) Syntheses of Photochromic Metal Complexes Incorporating Guest Molecules

研究代表者

宗像 恵 (MUNAKATA MEGUMU)

近畿大学・理工学部・教授

研究者番号：80090942

研究成果の概要：

フォトクロミズムのみならず、MeOHの脱吸着で色が変化するソルバトクロミズムを示し、同時に磁化率も変化するという複合機能を有するフォトクロミックCo(II)錯体の合成に成功した。またベンゼン分子を取り込んだ空孔を有する二次元シート構造のフォトクロミックCu(II)配位高分子、およびフォトクロミズムに対応して蛍光強度が変化するフォトクロミックAg(I)錯体の合成にも成功した。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	2,400,000	720,000	3,120,000
2008年度	1,100,000	330,000	1,430,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・無機化学

キーワード：(1) フォトクロミズム、 (2) ソルバトクロミズム、 (3) 配位高分子
(4) ジアリアルエテン、 (5) 結晶工学、 (6) 磁性

1. 研究開始当初の背景

フォトクロミック分子を用いたフォトンモード記録には光の特性(波長、位相、偏光性など)を生かした多重高密度記録の可能性があり、分子レベルの高解像度をもつこと、光反応は速いので高速記録が可能であることなどの長所を有する。

このように、光メモリ材料として期待されているフォトクロミック化合物は、もっぱら

有機化合物に限られていた。

本申請者はビスチエニルエテン(ジアリアルエテン)系化合物の*cis-dbe*を用いて、6種のフォトクロミック配位高分子の合成に初めて成功し、これらの配位高分子が結晶状態でもフォトクロミズムを示し、配位高分子の構造とフォトクロミック挙動との関係について系統的な研究を行ってきた。

光スイッチングで磁性や蛍光が制御でき

るフォトクロミック配位高分子の合成、および複合機能を有するフォトクロミック分子の合成に成功した研究例は極めて少ないのが現状である。

2. 研究の目的

本研究では、フォトクロミズムを示すビスチエニルエテン系化合物を用いて、磁氣的挙動および蛍光変化を同時に伴う複合機能配位高分子の合成を行う。

また、フォトクロミズムの開環体と閉環体の構造変換を利用することで、光照射で、磁性化合物 (TEMPO などのラジカル) や蛍光化合物 (ピレンなど) のゲスト分子を可逆的に取り込むフォトクロミック配位高分子を合成しすることである。

3. 研究の方法

(1) ビスチエニルエテンの合成.

我々の目指している実用可能なレベルの多孔性フォトクロミック配位高分子の合成に成功するためには、先ず配位子に用いるフォトクロミック化合物のビスチエニルエテン (ジアリールエテン) 系化合物を合成することが必要不可欠である。そこで、金属に配位可能なピリジンやカルボン酸を有するビスチエニルエテン (BM-4-PTP と BM-5-CATP)、ソフトな金属に配位可能な CN 基と、かつ強い蛍光を示す 2-チエニル基を有する mtmbtp を合成した (図 1)。

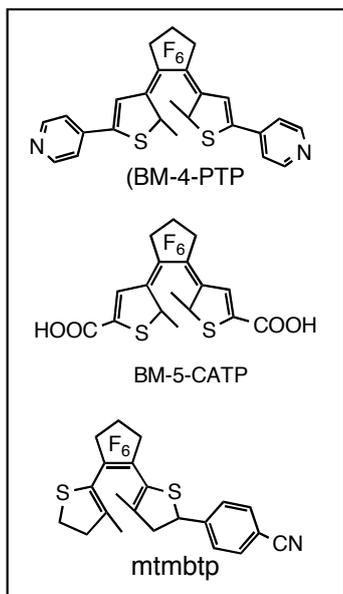


図1 ビスチエニルエテン

(2) フォトクロミック配位高分子の合成.

上記ビスチエニルエテンを用いて、Cu(II), Ag(I) および Co(II) の配位高分子および錯体を合成した。単結晶合成に成功した6つの錯体: $\{[Ag(mtmbtp)_2](BF_4)(benzene)_{1.5} (1)$
 $[Cu(BM-4-PTP)(C_8F_{16}(COO)_2)](benzene) (2)$
 $[Co(BM-5-CATP)(py)_2(MeOH)_2] (3)$
 $[Co(BM-5-CATP)(py)_2] (4)$
 $[Ag(mtmbtp)(bbn)](BF_4)$
 $[Ag(BM-4-PTP)(CF_3SO_3)](benzene)\}$ について単結晶 X 線構造解析により、その構造を明らかにした。また、これらの化合物について、固体および溶液状態でのフォトクロミズム、ゲスト分子および配位溶媒の吸脱着、磁性および蛍光などの物性について検討した。

4. 研究成果

(1) フォトクロミズムに対応して蛍光強度が変化する錯体の合成

強い蛍光を示す mtmbtp の Ag(I) 錯体 $[Ag(mtmbtp)_2](BF_4)(benzene)_{1.5} (1)$ の Ag(I) には 2 分子の mtmbtp の CN が配位し、さらに水分子が配位した 3 配位構造で、結晶中にベンゼンが含まれていた (図 2)。

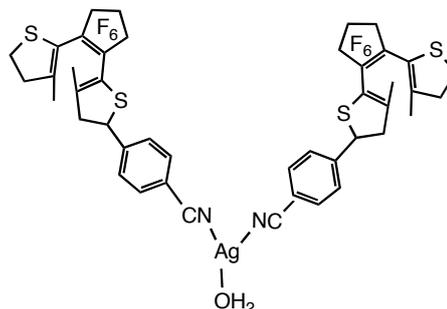


図 2. $[Ag(mtmbtp)_2](BF_4)(benzene)_{1.5} (1)$ の分子構造 (ベンゼンは省略)

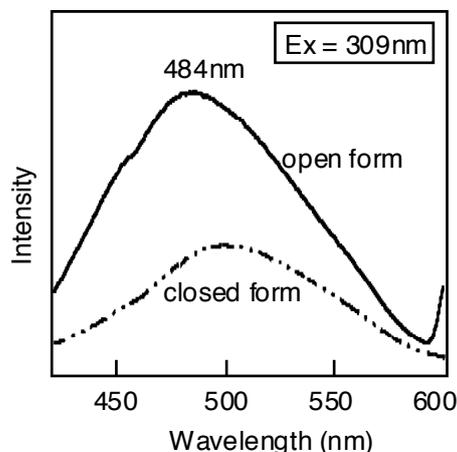


図 3. $[Ag(mtmbtp)_2](BF_4)(benzene)_{1.5} (1)$ の蛍光特性

1 は、フォトクロミズムに対応して、ベンゼン分子は吸脱着しなかったが、フォトクロミズムに対応して蛍光強度が変化するという興味ある物性を示すことがわかった (図 3)。

(2) 空孔を有するフォトクロミック配位高分子の合成

青色の $[\text{Cu}(\text{BM-4-PTP})\{\text{CF}_3(\text{COO})_2\}]$ (benzene) (2) の分子構造を図 4 に示す。Cu にジカルボン酸および BM-4-PTP が配位した空孔を有する二次元シート構造を形成していた。空孔のサイズは $4.08 \times 9.11 \text{ \AA}$ で、二次元シートの層間にベンゼン 1 分子が取り込まれていた。

2 は 330 nm に吸収ピークを有しており、これに 330 nm の光を照射すると 622 nm に新たなピーク (λ_{max}) が出現し、濃青色の閉環体のスペクトルに変化した。この閉環体に 622 nm の光を照射すると 622 nm のピークは減少した。これより、2 は結晶状態で可逆的にフォトクロミズムを示すことを明らかにした。

この空孔に TEMPO やピレンを取り込むことを試みたが、現在までのところ成功していない。

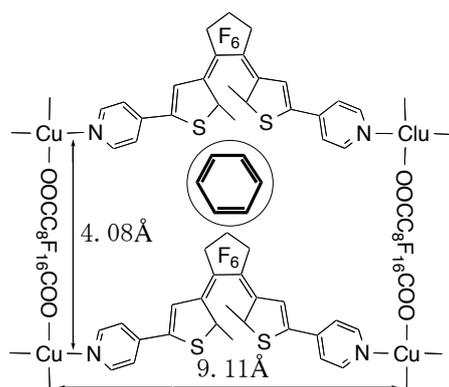


図 4. ベンゼンを取り込んだ $[\text{Cu}(\text{BM-4-PTP})\{\text{C}_8\text{F}_{16}(\text{COO})_2\}]$ (benzene) (2) の分子構造

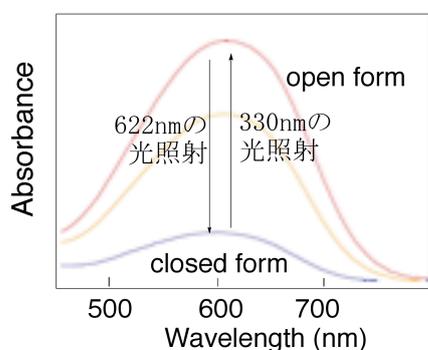


図 5. $[\text{Cu}(\text{BM-4-PTP})\{\text{C}_8\text{F}_{16}(\text{COO})_2\}]$ (benzene) の電子スペクトル変化

(3) 多重機能を有するフォトクロミック配位高分子の合成

カルボキシル基を有する BM-5-CATP を配位子とした Co(II) 配位高分子 $[\text{Co}(\text{BM-5-CATP})(\text{py})_2(\text{MeOH})_2]$ (3) の単結晶 X 線構造解析を行った。BM-5-CATP のカルボキシル基と 2 分子の MeOH および pyridine が Co に配位した一次元鎖構造を形成していた (図 6)。

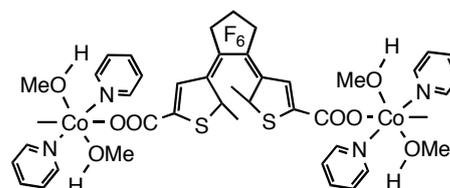


図 6. $[\text{Co}(\text{BM-5-CATP})(\text{py})_2(\text{MeOH})_2]$

赤色の配位高分子は 306 nm に吸収ピーク (λ_{max}) 及び d-d 遷移に由来する幅広い吸収を 500 nm 付近に有するが、これに 306 nm の光を照射すると 640 nm 付近にショルダーと 575 nm に λ_{max} を有する濃青色の閉環体の幅広いスペクトルに変化した。この閉環体に 575 nm の光を照射すると 575 nm の吸収帯の減少と共に元の赤色の開環体のスペクトルに戻り (図 7)、3 が結晶状態でフォトクロミズムを示すことを明らかにした。

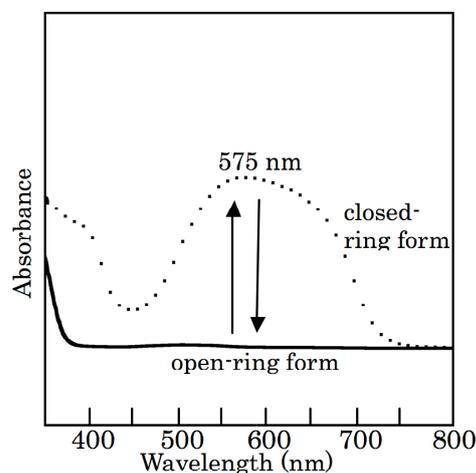


図 7. $[\text{Co}(\text{BM-5-CATP})(\text{py})_2(\text{MeOH})_2]$ (3) の電子スペクトル変化

赤色の 3 を 75°C で 30 分加熱することで 2 分子の MeOH が脱離し、紫色の $[\text{Co}(\text{BM-5-CATP})(\text{py})_2]$ (4) を与えることが分かった。4 を MeOH 蒸気下に 1 日静置すると MeOH が再配位した赤色の $[\text{Co}(\text{BM-5-CATP})(\text{py})_2(\text{MeOH})_2]$ (3) に戻るこ

とを見出した。**3**はフォトクロミズムだけでなく、MeOHの吸脱着で色が変わるソルバトクロミズム(solvatochromism)の両方を示す興味ある錯体であることを明らかにした。

紫色の**4**は295 nm、d-d遷移吸収帯を530 nm および600 nm付近に吸収ピークを有する幅広いスペクトルを与えるが、これに295 nmの光を照射すると600 nm付近にショルダーと551 nmに λ_{max} を有する濃青色の閉環体の幅広いスペクトルに変化した。この閉環体に551 nmの光を照射すると551 nm(λ_{max})の吸収帯の減少とともに元の紫色の開環体のスペクトルに戻った(図8)。これより、MeOHが脱離した**4**も固体状態で可逆的にフォトクロミズムを示すことを見出した。

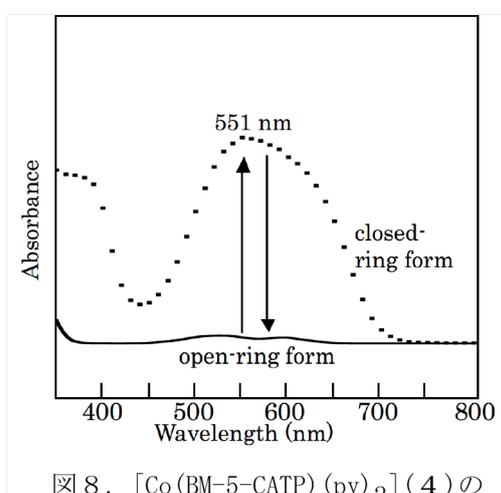


図8. $[\text{Co}(\text{BM-5-CATP})(\text{py})_2]$ (**4**)の電子スペクトル

さらに**3**および**4**について、ソルバトクロミズムによるESRスペクトルおよび磁化率変化について検討した。その結果、MeOHの脱離によって磁化率が減少するという興味ある結果が得られた(図9)。

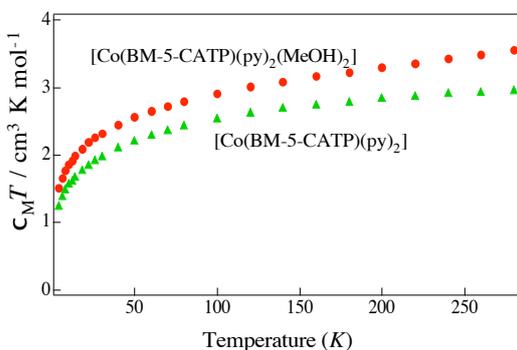


図9. $[\text{Co}(\text{BM-5-CATP})(\text{py})_2(\text{MeOH})_2]$ と $[\text{Co}(\text{BM-5-CATP})(\text{py})_2]$ の磁化率変化

このように、**3**はフォトクロミズムだけでなく、ソルバトクロミズムの両方を示すとともに、ソルバトクロミズムに伴って磁化率が変化するという複合機能を有する極めて興味ある配位高分子の合成に成功した(図10)。

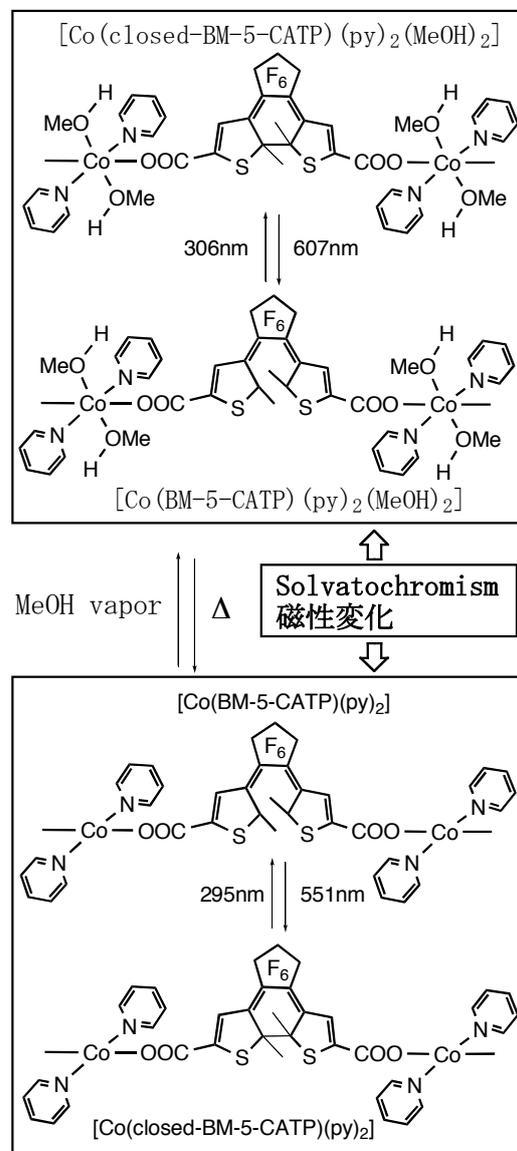


図10. $[\text{Co}(\text{BM-5-CATP})(\text{py})_2(\text{MeOH})_2]$ (**3**)
 $[\text{Co}(\text{BM-5-CATP})(\text{py})_2]$ (**4**)のフォトクロミズムおよびソルバトクロミズム

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10件)

- (1) M. Munakata, J. Han, M. Maekawa, Y. Suenaga, T. Kuroda-Sowa, A. Nabei, N. Gunjima. Photochromism of novel metal coordination polymers with 1,2-bis(2'-methyl-5'-(carboxylic acid)-3'-thienyl)perfluorocyclopentene in crystalline phase. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 3313-3321.
- (2) M. Munakata, J. Han, M. Maekawa, Y. Suenaga, T. Kuroda-Sowa, A. Nabei, H. Ebisu. A MLCT-switched photochromic copper(II) coordination polymer with 1,2-bis(2'-methyl-5'-(4"-pyridyl)-3'-thienyl)perfluorocyclopentene in crystalline phase. *Inorg. Chim. Acta* **2007**, *360*, 2792-2796.
- (3) M. Maekawa, H. Konaka, T. Minematsu, T. Kuroda-Sowa, M. Munakata, S. Kitagawa, Bowl-shaped Cu(I) metallamacrocyclic ethylene and carbonyl adducts as structural analogues of organic calixarenes. *Chem. Commun.* **2007**, *48*, 5179-5181.
- (4) M. Wen, M. Munakata, Y.-Z. Li, Y. Suenaga, T. Kuroda-Sowa, M. Maekawa, M. Anahata. 1D Chain and 3D framework of silver(I) organo-metallic polymers self-assembled with triptycene. *Polyhedron* **2007**, *26*(12), 2455-2460.
- (5) T. Kuroda-Sowa, Z. Yu, Y. Senzaki, K. Sugimoto, M. Maekawa, M. Munakata, S. Hayami, Y. Maeda, Abrupt Spin Transitions and LIESST Effects Observed in Fe^{II} Spin-crossover Complexes with Extended π -Conjugated Schiff-base Ligands Having N₄O₂ Donor Sets. *Chem. Lett.* **2008**, *37*, 1216-1217.
- (6) A. Nabei, T. Kuroda-Sowa, T. Okubo, M. Maekawa, M. Munakata, The effect of molecular packing on the occurrence of spin crossover phenomena in one-dimensional Fe(II)-bis-Schiff base complexes. *Inorg. Chim. Acta* **2008**, *361*, 3489-3493.
- (7) M. Maekawa, A. Nabei, T. Tominaga, K. Sugimoto, T. Minemastu, T. Okubo, T. Kuroda-Sowa, M. Munakata, S. Kitagawa, A unique chair shaped hexanuclear Cu(I) metallamacrocyclic C₂H₄ adduct encapsulating a BF₄⁻ anion. *Dalton Trans.* **2009**, (3) 415-417.
- (8) Z. Yu, T. Kuroda-Sowa, H. Kume, T. Okubo, M. Maekawa, M. Munakata, Effects of Metal Doping on the Spin-Crossover

- Properties of an Iron(II) Complex with Extended π -Conjugated Schiff-base Ligand Having an N₄O₂ Donor Set. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2009**, *82*, 1216-1217.
- (9) A. Nabei, T. Kuroda-Sowa, T. Okubo, M. Maekawa, M. Munakata, {6,6'-Dimethoxy-2,2'-[o-phenylenebis(nitrilomethylidyne)]diphenolato}cobalt(II) dichloromethane disolvate. *Acta Cryst.* **2009**, *E65*, m188-m189.
- (10) A. Nabei, T. Kuroda-Sowa, T. Shimizu, T. Okubo, M. Maekawa, M. Munakata, Ferromagnetic interaction in iron(II) bis-Schiff base complexes. *Polyhedron*, 2009, *in press*.

[学会発表] (計3件)

- (1)黒田孝義、宗像恵、その他3名。Bis-Schiff塩基配位子を有するFe及びCo錯体の構造とスピントロニクス挙動。第57回錯体化学討論会 2007年9月25-27日、名古屋工業大学鶴舞キャンパス)
- (2)前川雅彦、宗像恵、その他5名。アニオンプレート法による新規なCu(I)およびAg(I)配位高分子の自己集積化。日本化学会第88春季年会、2008年3月26-30日、立教大学池袋キャンパス
- (3)前川雅彦、宗像恵、その他5名。新規なCu(I)メタラマクロサイクリックエチレン付加体の合成および構造。第58回錯体化学討論会 2008年9月20-22日、金沢大学角間キャンパス

6. 研究組織

(1) 研究代表者

宗像 恵 (MUNAKATA MEGUMU)
近畿大学・理工学部・教授
研究者番号：80090942

(2) 研究分担者 なし

(3) 連携研究者 なし