

令和 3 年 6 月 8 日現在

機関番号：13301

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2019～2020

課題番号：19K23649

研究課題名(和文) ベイポクロミズムの多段階化に基づく蒸気定量可能性の探索

研究課題名(英文) Investigation for the possibility of quantitative analysis of vapor molecules based on multi-step vapochromism

研究代表者

重田 泰宏 (Shigeta, Yasuhiro)

金沢大学・ナノマテリアル研究所・特任助教

研究者番号：70844025

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,100,000円

研究成果の概要(和文)：本研究課題では、蒸気に応答して可逆的に色や発光色を変化させる性質、「ベイポクロミズム」に関して、これを多段階化させ、蒸気定量可能性を探索することを目的とした。多段階化には、化合物に対してある種類のゲスト分子を異なる組成で含んだ複数の結晶構造を安定化する必要があり、本研究ではハロゲンを含む金属錯体について検討を行った。その結果、種々の有機溶媒蒸気に応答してベイポクロミズムを発現する金属錯体の創製に成功し、それぞれの結晶構造においてハロゲンが多様な相互作用様式を示していることが分かった。また、同一組成でありながら結晶構造のみ異なる、結晶多形を示す物質が創製できる可能性が示唆された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、ハロゲン修飾がベイポクロミズムを含む外部刺激応答性物質の創製や、応答の多段階化にとって有望である可能性を見出した。外部刺激応答性物質は分子設計の時点でその有無を予想することは難しいが、ハロゲン修飾によってこれを付与できる可能性がある。この知見は、外部刺激応答性物質の研究を推進するための一助となり得る。

研究成果の概要(英文)：In this work, we tried to investigate multi-step vapochromism, to explore possibility for quantitative analysis of vapor molecules. To achieve the multi-step vapochromism, we focused on halogen atom modification in metal complexes because halogen atoms have been known to interact with other atoms through various forms of interactions. As the result, we found metal complex with halogenated ligand exhibited vapochromism and halogen atoms formed various interaction modes in their crystal structure. Moreover, we also found another metal complex exhibit polymorphism which forms different crystal structure with same molecular composition, maybe due to the halogen atom modification.

研究分野：錯体化学

キーワード：金属錯体 クロミズム

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

スマート材料とは、外部刺激の印加に伴ってその性質を変化させる材料の事を言う。通常、そのような機械を作るためには、1.外部刺激の印加を認識し、2.結果を出力する他、3.認識-出力間を繋ぐ物理的な機構の、3つの成分が必要となる。スマート材料を用いる事で、これらを一つにまとめる事が可能であるため、これを利用することによって機械の小型化や省エネルギー化に寄与できる可能性がある。

スマート材料の性質の中でも、蒸気曝露に伴って可逆的な色/発光色変化を示す性質はベイポクロミズムと呼ばれ、目に見えない蒸気の状態を色として可視化できることから、化学センサーとして注目を集めている。従来、このような物質における研究では、蒸気曝露によって到達する状態が種類のみである場合がほとんどであった。このことは、環境中に蒸気が存在することやその種類が分かっても、蒸気量に関する情報には乏しい事を意味している。逆に言えば、周囲に存在する蒸気量(蒸気圧)に依存して状態を変えるような系を構築出来れば、蒸気量を定量する事ができるため、スマート材料の更なる高機能化に繋がると考えられる。

2. 研究の目的

本研究では、分子性の固体材料を標的として、蒸気圧の上昇に伴って段階的なベイポクロミズム(蒸気吸着挙動)を示すような系の構築可能性について検討する事を目的とした。これには、あるホスト分子に対して種類の溶媒分子を複数の組成で有するような結晶多形(擬似多形)において、それぞれの結晶構造を安定化させる必要があると考えられる。

3. 研究の方法

本研究では、含ハロゲン白金(II)錯体を基盤としたベイポクロミック物質を合成し、蒸気吸着の多段階化を試みた。以下で、このような分子設計とした理由について述べる。

(1)白金(II)錯体の利用

白金(II)錯体は固体状態で白金間相互作用に基づいた積層構造を形成しやすく、また相互作用の大きさに強く依存した吸収/発光挙動を示す事で知られている。僅かな変動にも敏感に応答するため、結晶構造の変化が僅かであっても識別可能であるという利点がある。これを用いたベイポクロミズムを示す物質が数多く報告されており、本研究で目指す蒸気応答性の観測や評価にあたって有望であると考えられる。

(2)多様な結晶構造構築のためのハロゲン修飾

ハロゲンは、ハロゲン結合や水素結合、またハロゲン-ハロゲン相互作用といった分子間相互作用を示す事で知られる。このような多様な相互作用様式を有するハロゲンは、擬似多形を生じるための駆動力となり得る。本研究ではハロゲンを配位子へと修飾することで多様な結晶構造を取ることを期待した。

以上の方針で分子設計を行って新規化合物を合成し、得られた白金(II)錯体について X 線回折測定や発光スペクトル測定を行って蒸気応答性を評価し、蒸気応答性について調べた。

4. 研究成果

(1)ハロゲン及びカリウムイオンを有する白金(II)錯体の蒸気応答性

対イオンを変えることで複数の錯体が合成でき、スクリーニングに適していることから、対カチオンとしてカリウムを有するアニオン性白金(II)錯体、 $K[Pt(CN)_2(ppyCl_2)]$ (= 錯体 1 ; $ppyCl_2 = 2-(3-chlorophenyl)-4-chloropyridine$)をはじめに合成し、その蒸気応答性について調べた。Phenylpyridine 誘導体及び cyanide 配位子は白金(II)錯体において発光を容易に観測する事ができる骨格として知られているため利用した。

錯体 1 においては DMA(*N,N*-dimethylacetamide)及び DMF(*N,N*-dimethylformamide)分子をゲストとして取り込んだ結晶(1-DMA, 1-DMF)について単結晶化及び X 線構造解析に成功し、いずれもカリウムに溶媒分子が配位した結晶構造である事が分かった(Fig.1)。また、1-DMA ではハロゲンが関与する弱い水素結合によって結晶構造が構築されていた一方で、1-DMF においては Cl 間のハロゲン-ハロゲン相互作用

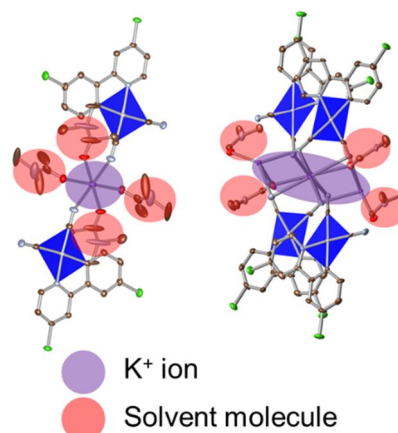


Fig.1 1-DMA(左)及び 1-DMF の結晶構造

用がある事が示された。このように、ハロゲンの多様な相互作用様式が結晶構造構築に参与している事が示唆された。

また、**錯体 1** に対して DMA, DMF 蒸気を曝露したところ、**1·DMA**, **1·DMF** へと構造転移する事がわかった (Fig.2)。この構造転移の際に発光波長の変化が観測された事から、**錯体 1** は特定のゲスト分子の蒸気に応答して配位を伴いながら発光色を変化させる、ベイポクロミズムを示すことが明らかとなった。

しかしながら、期待していた蒸気圧の変化による蒸気応答性の多段階化の発現は確認できなかった。これは、カリウムイオンが分子の配位サイトとして振る舞うことで、ゲスト分子が錯体に配位した構造が強く安定化されるためではないかと考えられる。

白金(II)錯体において、カリウムイオンのようなアルカリ金属を配位サイトとして付与し、蒸気応答性を調査した例はほとんどない。本研究は、白金(II)錯体において配位による蒸気応答性の可能性を示したという点で、意義があると考えられる。

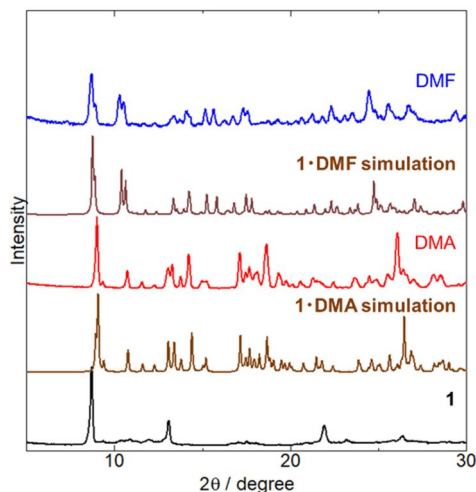


Fig.2 **錯体 1** の蒸気曝露時における XRD パターン変化

(2)ハロゲン化した配位子を複数有する中性白金(II)錯体の蒸気応答性

(1)で述べたように、カリウムイオンのような配位サイトを有する場合、配位によってゲスト分子が強く安定化されることにより、複数の結晶構造を取る事が難しいのではないかと考えられた。そこで新たに中性白金(II)錯体、 $[\text{Pt}(\text{Clacac})(\text{ppyCl}_2)]$ (= **錯体 2**; Clacac = 3-chloroacetylacetone) を合成し、その性質を調べた。

錯体 2 は合成時には黄色固体(**2-Y**)として得られたが、再結晶することで橙色固体(**2-O**)へと変化した。黄色・橙色両状態は、熱重量分析の結果いずれも無水物であることが示唆され、**錯体 2** は同一組成でありながらも結晶構造が異なる、結晶多形を示すことが明らかとなった (Fig.3)。また、**2-O** については単結晶 X 線構造解析に成功しており、ハロゲン-ハロゲン相互作用及び白金間相互作用を示す事が分かった。一方で、**2-Y** の単結晶 X 線構造解析には成功していないものの、発光スペクトル測定の結果から単量体由来の発光が観測されているため、この状態では白金間相互作用が無視できる程度だと示唆される。

次に、**錯体 2** の外部刺激応答性について検討を行った。**2-Y** は、種々の有機溶媒蒸気に曝露しても変化は観測されなかった。しかしながら、これをすり潰す事で結晶性の低い **2-O** へと転移する事が XRD 測定の結果から分かった (Fig.4)。更に、この結晶性の低い **2-O** は特定の有機溶媒蒸気に曝露することで元のような黄色状態へと戻る事がわかった。以上のことから、**錯体 2** は特定の状態に対してすり潰しや蒸気曝露を行うことで結晶構造転移を示す事が明らかとなった。先に示した熱重量分析の結果から、この構造転移は結晶多形間の転移であり、組成の変化はないと考えられる。このことから、複数の結晶構造を安定化する手法としてハロゲンの利用が適していると考えられる。

以上のように、本研究ではベイポクロミズムの多段階化を目的とし、複数の擬似多形を安定化させるためにハロゲンを有する白金(II)錯体を合成してその蒸気応答性を調べた。その結果、修飾したハロゲンは水素結合やハロゲン間相互作用など状態によって異なる相互作用様式をとり、同一組成でありながらも結晶構造のみ異なる結晶多形を示し得ることを明らかとした。以上の結果は、ハロゲン修飾が多様な結晶構造の構築にとって有望であり、蒸気応答性の多段階化につながる可能性を示唆している。

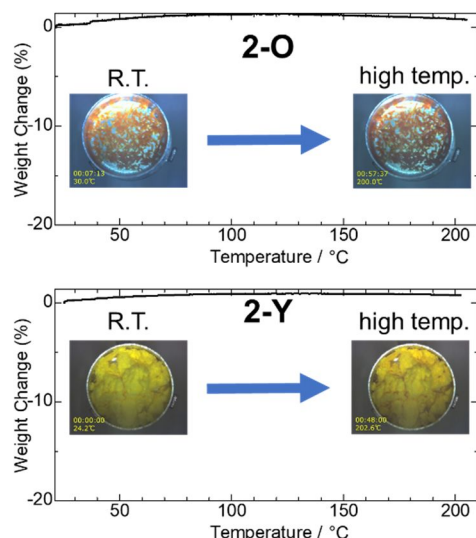


Fig.3 **2-O**(上)及び **2-Y**(下)の熱重量分析結果と室温・高温における写真

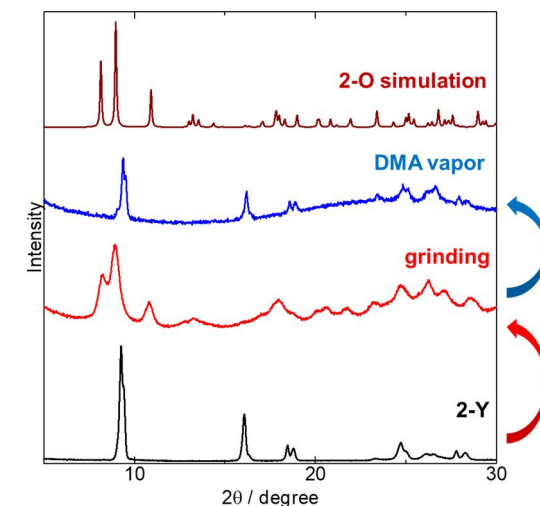


Fig.4 **2-Y** の XRD パターン変化

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計4件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 ハロゲン化フェニルピリジンを有する発光性白金(II)錯体の合成と外部刺激応答性
2. 発表標題 南口凌大、重田泰宏、雨森翔悟、井田朋智、水野元博
3. 学会等名 2019年度北陸地区講演会と研究発表会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Yasuhiro Shigeta, Motohiro Mizuno
2. 発表標題 Synthesis, crystal structure and vapochromic behavior of luminescent Pt(II) complex with vapor coordination site
3. 学会等名 錯体化学会 第70回討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 野本竜也、重田泰宏、栗原拓也、雨森翔悟、井田朋智、水野元博
2. 発表標題 ハロゲン化フェニルピリジンを有する中性白金(II)錯体の合成と性質
3. 学会等名 2020年度 北陸地区講演会と研究発表会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 野本竜也、重田泰宏、栗原拓也、雨森翔悟、井田朋智、水野元博
2. 発表標題 ハロゲン化フェニルピリジンを有する中性白金(II)錯体の合成と外部刺激応答性
3. 学会等名 日本化学会 第101春季年会
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------