



Title	Studies on Chromic Behaviours and Structures of syn- [PtM] Complexes with a Dimer-of-dimer Motif [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	大場, 惟史
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(理学)
Dissertation Number	甲第11090号
Issue Date	2013-09-25
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/53913
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/2.1/jp/
Type	doctoral thesis
File Information	Tadashi_Ohba_abstract.pdf, 「論文内容の要旨」



学 位 論 文 内 容 の 要 旨

博士の専攻分野の名称 博士（理 学） 氏 名 大場 惟史

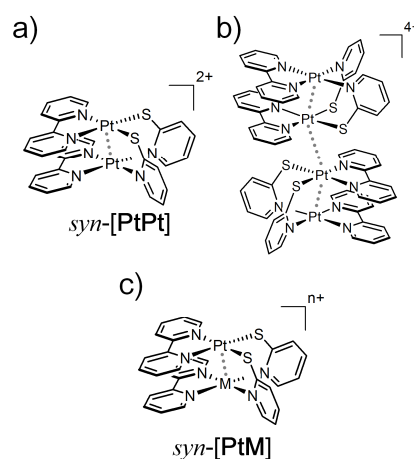
学 位 論 文 題 名

Studies on Chromic Behaviours and Structures of *syn*-[PtM] Complexes with a Dimer-of-dimer Motif

(複核二量体構造に基づく *syn*-[PtM]型錯体のクロミック挙動の解明と構造化学的研究)

近年、開発途上国の経済発展に伴い大気汚染を始めとする環境問題が問題となっており、原因物質の排出規制に向けた高感度ガスセンサーが求められている。ベイポクロミック錯体は気体分子の吸着に伴う劇的な発色変化を生じ、気体分子に対し高い感度を示すことから次世代のセンサー材料として注目されている。これまで配位子修飾によるベイポクロミック挙動の検討が行われてきたが、ベイポクロミズムの機構が主に分子内または分子間の金属間相互作用の変化に基づくため、その機構解明と制御は困難だった。Scheme 1 に示すベイポクロミック白金複核錯体 *syn*-[PtPt] は分子内で金属間相互作用を示すだけでなく、結晶中で 2 つの *syn*-[PtPt] ユニットが複核二量体構造を形成することで分子間でも金属間相互作用を生じる特徴的な構造を有している。さらに 2 つの架橋配位子の配位原子が金属イオンへ偏って配位しており異種金属イオンの導入に適した構造を有している。本研究では、ベイポクロミズムの機構解明と制御を目指し、これまでの配位子修飾とは異なるアプローチとして、同型分子骨格 *syn*-[PtM] への系統的な金属イオンの導入を行い、それらの錯体を示すクロミック挙動の解明と構造化学的研究について展開した。

本論文は 6 章からなり、第 1 章序論に続き、第 2 章では *syn*-[PtPt] のベイポクロミック機構の解明および金属イオンがベイポクロミズムに与える影響を検討するため、Pt(II)イオンと同じ d^8 電子配置を有する Pd(II)イオンおよび Au(III)イオンの *syn*-[PtM] 骨格への導入を検討した。架橋配位子の配位原子の金属イオンに対する親和性の差を利用した段階的な合成によって、Pd(II)および Au(III)イオンの位置選択的な導入にそれぞれ成功した(Figure 1a)。単結晶構造解析の結果、いずれの錯体も *syn*-[PtPt] 錯体と類似した構造を持ち、*syn*-[PtPt] と *syn*-[PtPd] では結晶中で複核二量体構造が見出された。一方で三価の Au(III)イオンを導入した *syn*-[PtAu] では単量体構造が見出され、金属イオンの価数の違いにより集積構造が大きく変化することが明らかとなった。複核二量体構造を形成しうる *syn*-[PtPt] 錯体と *syn*-[PtPd] のみがベイポクロミック挙動を示すことが見出され、詳細な構造化学的検討の結果、本系における特異なベイポ



Scheme 1. *syn*-[PtPt]の a)分子構造、
b)複核二量体構造、
及び c) *syn*-[PtM]の分子構造

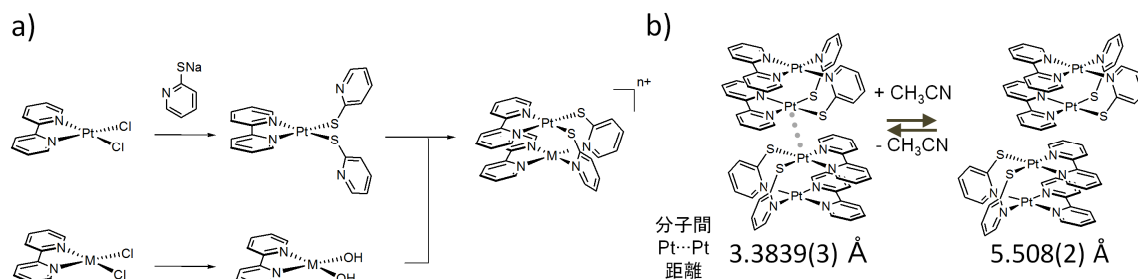


Figure 1. a) *syn*-[PtM]錯体の段階的な金属イオンの導入と
b)白金複核錯体のペイポクロミズムにおける構造転移

クロミズムは、蒸気分子の吸脱着に伴う分子間の白金間相互作用の変化に由来することを明らかにした (Figure 1b)。また、複核モチーフ内の金属イオンの一つを Pt(II)から Pd(II)に変えることで色変化の領域を変えることに成功した。さらに *syn*-[PtPt]と *syn*-[PtPd]はすり潰しによって結晶→アモルファス転移を伴うメカノクロミズムが生じることも見出され、複核二量体構造における金属間相互作用を種々の外部刺激で変化させることでマルチクロミズムを発現できることが示された。

第3章では、溶媒蒸気に対する選択性の向上を目指して、複核二量体モチーフ *syn*-[PtM]にゲスト吸着サイトの付加を狙い、Cu(II)イオンの導入の効果を検討した。金属イオンの段階的導入によって得た *syn*-[PtCu]を各種溶媒を用いて結晶化した結果、アセトニトリル、メタノール、アセトンがそれぞれ Cu(II)イオンの軸方向に配位した構造を得た (Figure 2)。いずれの錯体も結晶中で複核二量体構造を形成しており、軸配位子によって異なる結晶構造をとっている。これらの溶媒の吸脱着は可逆的に進行する一方で、溶媒脱離時の構造はいずれも異なることが明らかとなった。興味深いことに溶媒吸脱着挙動における発色変化は軸配位した溶媒分子に応じて異なる挙動が見いだされ、Cu(II)イオンの軸配位子の違いによって形成される複核二量体構造が溶媒吸脱着における発色変化の違いを誘起することが示唆された。

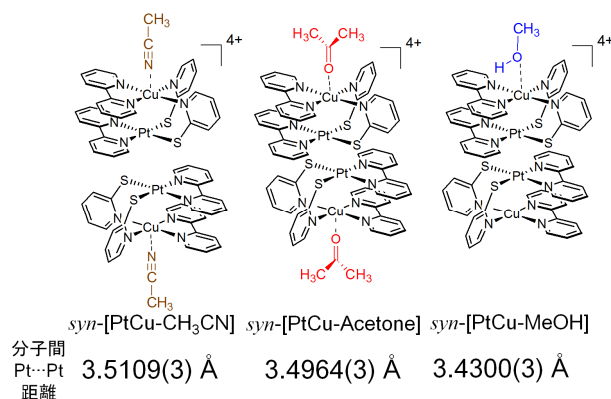


Figure 2. *syn*-[PtCu-G]の分子構造と
分子間白金間距離

第4章では *syn*-[PtCu]骨格の Cu(II)イオン上に種々のアニオンを軸配位させることで複核二量体構造に与える効果を検討した。イオン交換によって得た *syn*-[PtCu-X] (X = Cl⁻, SCN⁻, PF₆⁻) は軸配位子としてアニオンを持つ構造であることが明らかとなった。いずれの構造においても複核二量体構造が見出された一方で、分子間白金間距離は軸配位子のドナー性に応じて長くなることが見出され、Cu(II)イオン上の軸配位子の電子供与能が Cu(II)イオンを挟んだ Pt(II)イオンの相互作用に影響をあたえることが示唆された。

さらに、第5章では、Cu(II)イオンと同じ 3d 金属である Co(II)、Ni(II)イオンを導入し、金属イオンが構造に与える効果について検討した。いずれも金属イオンの段階的な導入によって複核二量体構造を持つ錯体結晶の構造解析に成功した。

以上のように、本論文では、系統的に金属イオンを導入した *syn*-[PtM]骨格の形成する複核二量体構造が、溶媒蒸気や圧力といった外部刺激に応答したクロミズム発現に適した骨格であることを明らかにした。また、導入する金属イオンに応じて溶媒選択的なクロミック挙動が発現するなど、本系が機能集積型の骨格として有効であることを明らかにした。