



Title	Studies on Vapochromic Behaviors of Supramolecular Pt(II) Complexes with Porous Structures [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	重田, 泰宏
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(理学)
Dissertation Number	甲第13236号
Issue Date	2018-03-22
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/70129
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/
Type	doctoral thesis
File Information	Yasuhiro_Shigeta_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 重田 泰宏

学 位 論 文 題 名

Studies on Vapochromic Behaviors of Supramolecular Pt(II) Complexes
with Porous Structures
(多孔性超分子白金(II)錯体のベイポクロミズムに関する研究)

スマート材料とは、外部刺激の印加によってその性質を変化させる材料の事である。一般に、外部刺激に応答する機械を作る際には、**1.外部刺激を検出する部位**、**2.検出結果を出力する部位**、**3.前者二つの部位を繋げる機械的機構**、以上の最低三種類の機構が必要となる。一方で、スマート材料は、それ一つで全てを補う事が出来ることから、機械の小型化や省エネルギー化を考えると、有用な材料であるといえる。

スマート材料の性質の一つであるクロミズムは、外部刺激の印加に応じて色が変化する現象である。クロミズムは応答する外部刺激の名前を接頭辞として、サーモクロミズム(熱)やフォトクロミズム(光)等が知られている。その中でも、蒸気に応答して色変化を示すベイポクロミズムは、有害な蒸気を、例えそれが無色だとしても、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。

ベイポクロミズムには大きく分けて 3 種類の機構が知られている(Figure 1)。その内、最も用いられる事が多い機構は金属間相互作用を用いたものである。**Type I** とも呼ばれるこの機構は、金属間相互作用に由来する光吸収のエネルギーが可視光近傍にあり、またその変化に非常に敏感である事を利用したものである。つまり、物質が蒸気を吸着する事によって、金属間相互作用の変化が促され、それに伴って光吸収のエネルギーが変化して色が変わる、といった機構に基づくものである。また、**Type II** 及び **Type III** はそれぞれ発色団と蒸気分子との結合もしくは相互作用に由来するものである。

ベイポクロミズムの制御は一般的に難しいといわれている。これは蒸気を結晶内部までアクセスさせるために結晶構造を制御し、かつ蒸気を吸着させる、という 2 点について制御する必要があるためである。この内、前者の問題を解決すべく、多孔性超分子を用いたベイポクロミック錯体の研究がなされている。特に Metal Organic Framework (MOF) として知られる物質群は、ガス(分子)吸着特性が知られており、ベイポクロミック物質として有望であるといえる。このようなアプローチは、**Type II** 及び **Type III** のベイポクロミック物質において行われてきた。これは、これらの機構が発色団との直接的な結合もしくは相互作用に由来するため、蒸気と発色団の性質から、蒸気応答性をある程度予想可能なためである。このように、**Type II** および **III** においては、その蒸気応答性はある程度制御可能であるといえる。一方で、**Type I** のベイポクロミック物質は、従来の多孔性物質に用いられるイオン結合あるいは配位結合

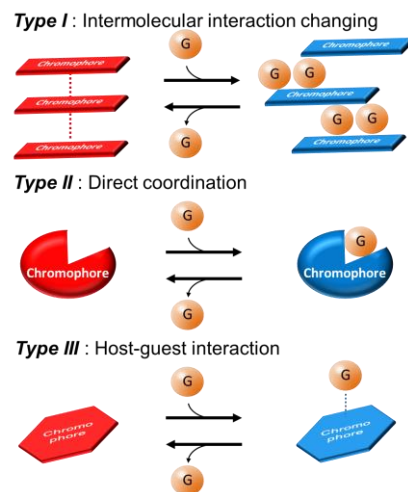


Figure 1. ベイポクロミズムの機構

と、金属間相互作用の競合により、金属間相互作用を維持したまま多孔質構造を形成するのが難しく、多孔性物質に適用された例が非常に少ない。そこで、本研究では水素結合に着目した。水素結合のような比較的弱い相互作用によって構築される多孔性超分子構造であれば、金属間相互作用との両立が期待される。

以上の背景をもとに、本研究では水素結合によって構築された多孔性超分子構造を有する Type I ベイポクロミック物質の性質の詳細な検討を目的として、そのような構造の構築が既に報告されている Pt(II) ベイポクロミック物質、[Pt(CN)₂(H₂dc bpy)] (**錯体 1**; H₂dc bpy = 4,4'-dicarboxy-2,2'-bipyridine) を系統的に修飾した。Type I の機構と多孔性物質を組み合わせる事で、多様な蒸気応答性が期待でき、また水素結合性超分子錯体の構造柔軟性から来る多様な状態の発現も期待される。

本論文は 4 章から構成される。第 1 章では、先に示したように、研究背景と目的について述べた。

第 2 章では、**錯体 1** に対し、Type I の蒸気応答性を制御すべく、芳香環を拡張した錯体 [Pt(CN)₂(H₂dc phen)] (**錯体 2**; H₂dc phen = 4,7-dicarboxy-1,10-phenanthroline) を合成した。**錯体 2** は、**錯体 1** とほぼ同様の結晶構造を示し、その細孔径は分子サイズを反映して小さくなっている事が明らかとなった。また、その蒸気応答性は細孔径を反映し、**錯体 2** はより小さな分子選択的に応答する事が明らかとなった。

更に、その構造柔軟性について検討すべく、蒸気の脱離過程について検討を行った。両錯体は蒸気分子を失っても構築した多孔質構造を保持できる一方、すり潰す事で非晶質状固体へと戻せる事が明らかとなった。この性質を用いる事で、非晶質状態においては多孔質構造への転移が起こらなかったために検出不可能であった水蒸気を、多孔質構造では検出可能である事を明らかとした。以上の結果は、**錯体 1** 及び **錯体 2** が、過去の蒸気吸着履歴を多孔質構造の維持という形で示すのみならず、既に開いた多孔質構造の柔軟性及び僅かな構造変化を検出可能な Type I の機構によって、蒸気による蒸気応答性のスイッチングを可能にする事を示している (Figure 2)。

第 3 章では、第 2 章において見出した性質の拡張性について検討すべく、多孔質構造を拡張した錯体、[Pt(CN)₂(H₂dc pbpy)] (**錯体 3**; H₂dc pbpy = 4,4'-di(*p*-carboxyphenyl)-2,2'-bipyridine) を合成した。**錯体 3** は、**錯体 2** と同様の多孔質構造を示し、その細孔径 (14.3 × 8.6 Å²) は分子の大きさを反映し、**錯体 2** (6.4 × 6.8 Å²) と比べて大きくなっていた。また、**錯体 3** は、アルコール蒸気に曝露する事で黄色の非晶質状固体から橙色の多孔質結晶性固体へと転移する、**錯体 1** や **錯体 2** と似たベイポクロミズムを示した。その多孔質構造は不安定となっており、アルコール蒸気を脱離させると非晶質状態へ変化した。一方で、その色は多孔質構造の崩壊が起きても保持されており、一部で白金間相互作用が維持されている事が示唆された。更に、この状態は、すり潰す事で始状態と同様の黄色非晶質状態へと戻す事が可能であった。これらの事から、**錯体 3** が **錯体 2** と比べて多孔質構造の安定性は失った一方で、一部で保持された白金間相互作用に基づいた蒸気吸着の履歴記録能は保持している事が明らかとなった (Figure 3)。

第 4 章では、本論文の総括を述べた。

以上のように、本論文では水素結合によって構築された多孔性超分子 Pt(II) 錯体が、その構造柔軟性によって僅かに異なる多数の構造へと変化し、微妙な構造変化をも検出可能な Type I のベイポクロミック挙動と組み合わせる事で、多様な蒸気応答性を示す事が明らかとなった。以上の結果は、Type I ベイポクロミック錯体の研究にとって、重要な知見となり得る。

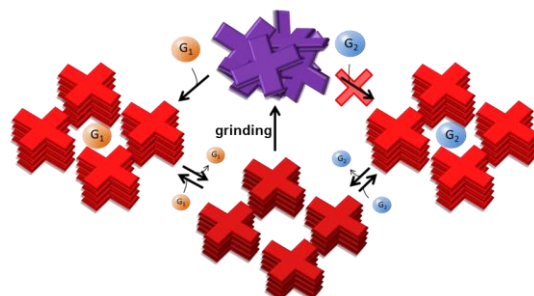


Figure 2. **錯体 1・2** が示す蒸気応答性の模式図

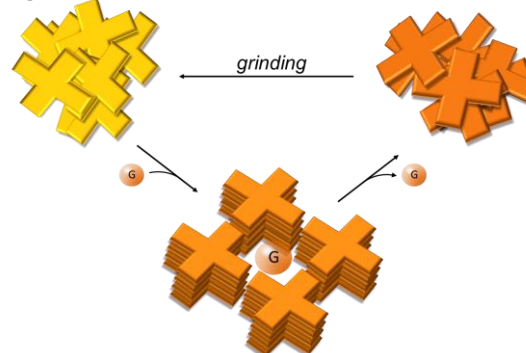


Figure 3. **錯体 3** が示す蒸気応答性の模式図