

刺激応答性金属錯体に対する合目的な設計指針の確立と開拓

(北大院理) ○吉田 将己

Development of Targeted Molecular Design Strategies for Stimuli-Responsive Metal Complexes (*Faculty of Science, Hokkaido University*) ○Masaki Yoshida

Stimuli-responsive materials that can control properties and functions by external stimuli such as vapor exposure and mechanical stimuli are attracting attention in a wide range of fields such as sensors and devices. On the other hand, such stimulus-responsiveness was highly dependent on serendipity from being exhibited by changes in weak intermolecular interactions. In this work, I have focused on the design and control of such weak intermolecular interactions and succeeded in the establishment of the molecular design of metal complexes that respond to various stimuli. The details will be discussed.

Keywords : Stimuli-responsive materials; Luminescence; Intermolecular interactions; Pt(II) complex; Phase transition

熱、外部電場、蒸気曝露、力学刺激などの外部刺激によって物性・機能を制御できる刺激応答性材料はスマート材料とも呼ばれ、分子スイッチやセンサー、エレクトロニックデバイスなどの幅広い分野で注目を集めている。この外部刺激応答性は、主として刺激によって分子間の水素結合や π スタッキング、金属間相互作用などが変化することで駆動する。しかし、このような分子間相互作用は非常に弱く、その自在設計は困難であることから、刺激応答材料に関する研究は未だにセレンディピティに依存している部分も多く残されている。本研究ではこの弱い分子間相互作用の制御¹⁾に着目することで、刺激応答性金属錯体の設計指針の開拓に成功したので報告する。

1. 発光性金属錯体の対イオンエンジニアリングによる刺激応答性の付与²⁾

イオン性の白金(II)錯体について、対イオンの適切な選択によって刺激応答性を制御することに着目した。通常、対イオンは金属錯体の光学特性そのものに大きな影響を与えない。しかし、講演者は対イオンが創り出す環境を利用することで錯体間の相互作用を制御し、目的に応じた様々な刺激応答性や物性を金属錯体に付与できることを見出してきた(図1)。

一例として、講演者らは最近、室温で安定な過冷却イオン液体状態をとる一方で、力学刺激で速やかに結晶化し強発光化する白金(II)錯塩の合成に成功した。さらにこの錯塩は容易に薄膜化できることから、機械的刺激による書き込み/加熱による消去が可能な発光性薄膜の開発が可能となった。

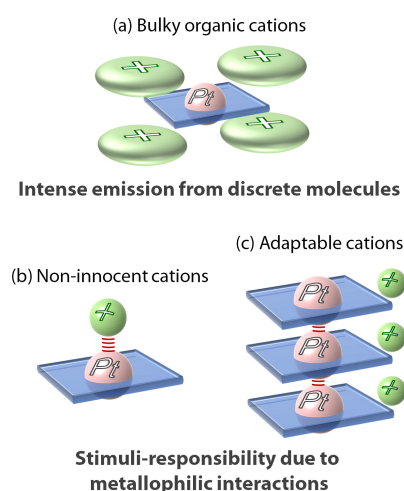


図1. 対イオンによる応答性制御

2. 金属間相互作用のファインチューニングによる刺激応答性の付与³⁾

中性の金属錯体においては、適切な位置に置換基を導入し分子間相互作用を制御することで刺激応答性を付与することに着目した。具体的には、水素結合やハロゲン間相互作用などを駆使して分子配列を制御し、その集積状態に由来した特異な応答性の発現に成功してきた。

例えば講演者は最近、水素結合部位を導入した白金(II)錯体が液液界面で集積し、孔径 7.3 Å の細孔構造とサーモクロミック発光性とを併せ持つ多孔性結晶を形成することを見出した (図 2(a))。また、白金(II)錯体上にハロゲン原子を多数導入することで、結晶性を保ちながら弾性変形を示す強発光性結晶の創製にも成功した (図 2(b))。興味深いことに、この錯体の類縁体を用いた際に、弾性変形に伴う局所的な発光波長のシフトについても観測することができた。

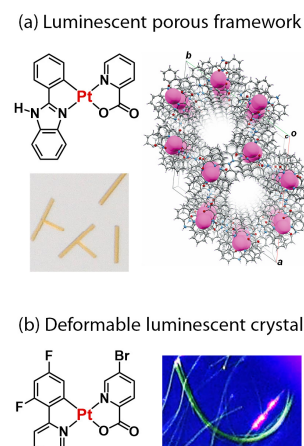


図 2. 研究成果 2 の例

3. 蒸気による色調／磁性連動スイッチング材料の開発⁴⁾

蒸気分子を検出して色や発光を変えるバイポクロミズムは、目に見えない化学物質を「目で見る」センサーの基盤として数多く研究がなされている。一方、この蒸気分子による色変化を磁性や導電性などの固体物性と連動させた例は極めて限られている。

講演者は、蒸気分子との接触で色調と磁性を連動して変換させる材料の開発に着目した。実際に、ニッケル(II)錯体を用いることでメタノール蒸気に応答して色とスピン状態を変換する錯体結晶の開発に初めて成功した (図 3)。これは蒸気による物性スイッチング材料の新たな可能性を切り拓くブレイクスルーである。

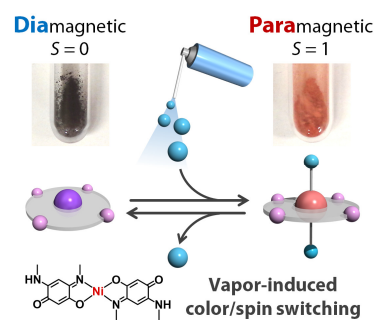


図 3. 研究成果 3 の概要

- 1) (a) M. Yoshida, M. Kato, *Coord. Chem. Rev.* **2018**, 355, 101; (b) M. Yoshida, M. Kato, *Coord. Chem. Rev.* **2020**, 408, 213194.
- 2) (a) T. Ogawa, M. Yoshida, H. Ohara, A. Kobayashi, M. Kato, *Chem. Commun.* **2015**, 51, 13377; (b) T. Ogawa, W. M. C. Sameera, D. Saito, M. Yoshida, A. Kobayashi, M. Kato, *Inorg. Chem.* **2018**, 57, 14086; (c) C. Wakasugi, M. Yoshida, W. M. C. Sameera, Y. Shigeta, A. Kobayashi, M. Kato, *Chem. Eur. J.* **2020**, 26, 5449; (d) 森本・吉田・小林・加藤, 錯体化学会第 70 回討論会, **2020**, 3PB-08.
- 3) (a) M. Yoshida, N. Yashiro, H. Shitama, A. Kobayashi, M. Kato, *Chem. Eur. J.* **2016**, 22, 491; (b) D. Saito, T. Ogawa, M. Yoshida, J. Takayama, S. Hiura, A. Murayama, A. Kobayashi, M. Kato, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, 59, 18723; (c) M. Kimura, M. Yoshida, S. Fujii, A. Miura, K. Ueno, Y. Shigeta, A. Kobayashi, M. Kato, *Chem. Commun.* **2020**, 56, 12989; (d) 牧野・吉田・小林・加藤, 錯体化学会第 70 回討論会, **2020**, 2PF-06.
- 4) P. Kar, M. Yoshida, Y. Shigeta, A. Usui, A. Kobayashi, T. Minamidate, N. Matsunaga, M. Kato, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, 56, 2345.