

複数の刺激で引き起こす金属-配位子切断反応を鍵とした光機能の開発

(東大院総合文化) 正井 宏

Optical functions through metal-ligand bond cleavage triggered by multiple stimuli (*Graduate School of Arts and Sciences, The University of Tokyo*) ○Hiroshi Masai

In this study, we developed transition metal complexes bearing [1]rotaxane structures, where the π -conjugated ligands were covalently linked with permethylated cyclodextrins. The [1]rotaxane structures enhanced their optical properties. In addition, new optical functionalities were developed by correlating the optical properties and reactivity of the transition metal complexes. We investigated the metal-ligand bond cleavage reactions of Ru(II)-pyridine complexes with carbon monoxide under heat, and Pt(II)-acetylide complexes with hydrogen chloride and UV irradiation. These bond cleavage reactivities and the resulting optical behaviors can be applied to various optical functional materials with [1]rotaxane structures.

Keywords : [1]Rotaxanes, π -Conjugated Molecules, Transition Metal Complexes, Luminescence, Methylated Cyclodextrins

金属錯体は、d 電子を利用した物性や配位結合の可逆性に基づき、発光材料や自己組織化の要素として活用されている。これらの現象は、金属錯体に対して、光や配位子を加えた際に生じる化学反応や光物理過程に基づく。従って、錯体の反応性や光過程を精密に制御することができれば、物性を向上させるだけでなく、新しい機能性の開拓にもつながる。本研究では、 π 共役骨格を配位子とする金属錯体に対して、メチル化シクロデキストリン (PM α -CD) とゲスト分子が共有結合によって連結した[1]ロタキサン構造に着目した。この金属錯体は [1]ロタキサン構造が光過程を制御することに由来して優れた光物性を持つだけでなく、錯体上における金属-配位子切断反応と光物性が相関することで、新しい光機能の創出が可能であった。

我々は、Ru ポルフィリン-ピリジン錯体が、室温において安定な配位結合を持ちつつも、高温では Ru-ピリジン間の結合に解離平衡が生じることを見出した^{1,2}。すなわち、Ru 錯体に対して加熱下で一酸化炭素ガスを作用させたところ、Ru-ピリジン錯体は配位子交換を経て、安定な Ru-カルボニル錯体を生成した。さらに、Ru-カルボニル錯体に対して一時的に光照射したところ、一酸化炭素配位子の脱離反応を伴って再び Ru-ピリジン錯体を形成し、これらは繰り返し可能であった。

この加熱下において進行する化学反応の反応速度論と、共役分子内の電子・エネルギー移動を活用することで、一酸化炭素濃度に応答して発光する材料が、低濃度・中濃度・高濃度という3つの領域を識別し、自律的に応答性が変調するシステムを実現した(図1)³。そのような性質を示す材料として、[1]ロタキサン構造を持ち、Ru と Pt との2つの安定な金属錯体から成る交互共重合ポリマーを合成した。このポリマーに対して一酸化炭素を作用させ、Ru 錯体上における配位子交換反応を行ったとこ

ろ、モノマーによって誘起される Pt 錯体の発光に基づき、低濃度の CO に対しては無応答、中程度の濃度領域では濃度に比例した応答を示した。さらにある値以上の高濃度領域では、反応律速段階の切り替わりによって、基質を残した状態にもかかわらず自律的に応答が停止し、濃度に対して一定の発光強度を示した。詳細な探索の結果、本研究は単一材料でありながらも、ppm オーダーから%オーダーという幅広い濃度領域に対して、周囲の環境に合わせて応答性が多段階で変調するだけでなく、その応答性が自在に調節可能という新奇なシステムであることが明らかとなった。

続けて我々は、[1]ロタキサン構造を持つ Pt-アセチリド錯体が、塩化水素に対して安定性を示す一方で、紫外光照射下においては塩化水素による金属-配位子切断反応が進行することを見出した⁴。そこで、[1]ロタキサン構造を有し、白金アセチリド錯体から成るポリマー材料を合成したところ、光照射下において固体状態で燐光発光を示す一方で、光照射下において塩化水素を作用させると、速やかな金属-配位子切断反応に伴い、材料の発光が蛍光発光へと変化した(図2)。このような、光照射と塩化水素存在下で特異的に進行する金属-配位子切断反応を利用することで、発光材料における発光色チューニングや光描画にも成功した⁵。

References: 1) Masai, H.; Terao, J. *et al. J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 1742. 2) Masai, H.; Terao, J. *et al. Angew. Chem. Int. Ed.* **2023**, *in press*. 3) Masai, H.; Terao, J. *et al. Nat. Commun.* **2020**, *8*, 408. 4) Masai, H.; Terao, J. *et al. Adv. Funct Mater.* **2022**, *32*, 2205855. 5) Masai, H.; Terao, J. *et al. Polymers* **2020**, *112*, 244.

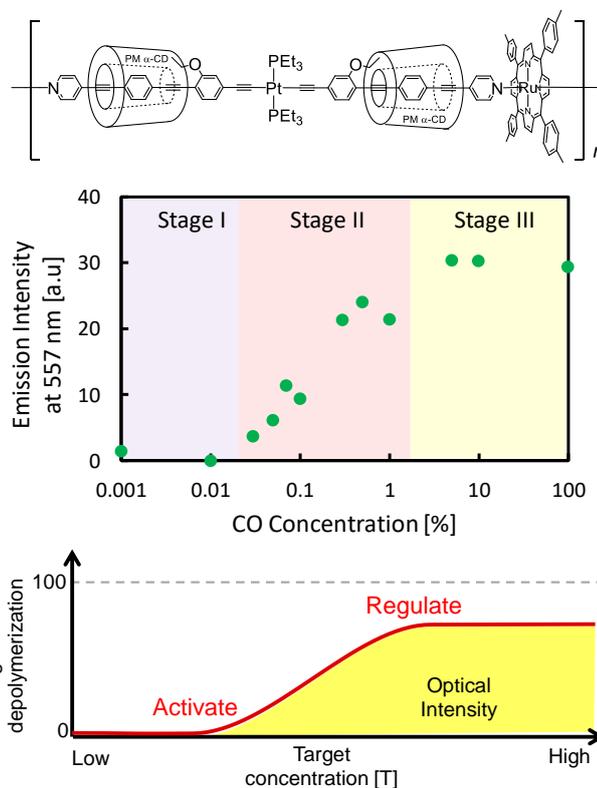


図 1. 2つの安定な金属錯体から成る交互共重合ポリマーにおける (上) 一酸化炭素作用後の発光強度における濃度依存性と (下) 二段階の応答変調の模式図

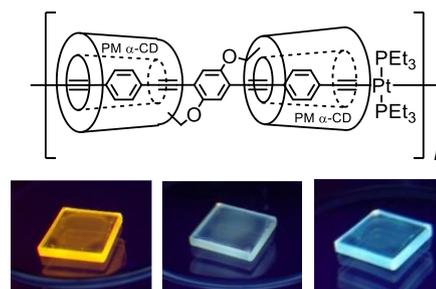


図 2. Pt 錯体から成るポリマーの固体発光と、塩化水素と光の反応に伴う発光色変化 (励起波長 365 nm)