



## 加藤 昌子

奈良女子大学大学院 人間文化研究科

プロフィール：1956年愛知県生。1979年名古屋大学理学部化学科卒業。1981年同大学大学院理学研究科博士前期課程化学専攻修了。同年岡崎国立共同研究機構分子科学研究所文部技官。1985年京都大学理学部文部技官。1986年理学博士（名古屋大学）。1989年奈良女子大学理学部化学科助手、1996年同助教授、1999年同大学大学院人間文化研究科助教授、現在に至る。1998～2001年科学技術振興事業団さきかけ研究21研究者兼任。専門：錯体化学、構造化学。趣味はネコとの語らい。

# ジイミン白金錯体における構造制御と発光状態の変革

## 要旨

金属錯体は、有機・無機複合系として多様でフレキシブルな構造秩序体を形成しうる。また、錯体内および錯体間や他の分子との間に働く様々な相互作用によって制御され、特異な性質の発現をもたらす。従って、相互作用因子を抽出、制御することにより、金属錯体構造秩序体では、種々の相や状態の構築およびその変換が比較的容易に実現可能と考えられる。本研究は、このような概念に基づき、まだ未開拓の領域である発光性金属錯体に注目して、センサー機能やプローブ機能を発揮するような錯体の構築に取り組んできた。特に、平面四配位型の錯体単位がスタックして金属間相互作用を生じると、室温でも強い発光を示すジイミン白金(II)錯体に焦点を絞って、発光状態を変化させる様々な要因とその挙動を解明しながら系の探索を行った。その中で最も興味深い結果として、ピリジンチオール類を架橋配位子とする(2,2'-ビピリジン)白金(II)複核錯体が、特定の有機気体分子に鋭敏に感応して著しい発光変化(ベイポクロミズム)を示すことを見出した。すなわち、図1に示すように、 $[\text{Pt}(\text{pyt})_2(\text{bpy})_2](\text{PF}_6)_2$  (pyt = pyridine-2-thiolate ion)の結晶においては、アセトニトリルやアルコールの蒸気によって引き起こされる発光の可逆的なON-OFFが観測される。この変化は、実際には、複核錯体の赤色の発光が、有機分子との相互作用により、目に見えない近赤外領域にシフトすることによって起こる。このようなベイポクロミズムは、図2のような、2つの架橋配位子がhead-to-headに配置したsyn型構造を持つ複核錯体に特有の現象である。その結晶構造には、特定の有機分子が容易に出入りできるチャンネルがあり、チャンネルを挟んで複核錯体が向かい合う構造を持つことが明らかになった。発光変化を引き起こすメカニズムに関しては、複核錯体間および複核錯体と有機分子との相互作用が重要なポイントであると推定され、さらに検討を続けている。

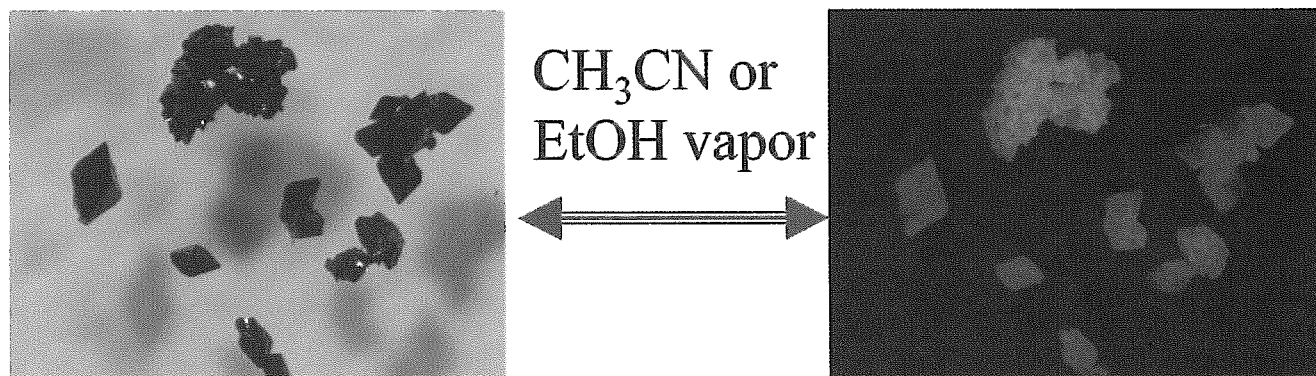


図1 syn型  $[\text{Pt}(\text{pyt})_2(\text{bpy})_2](\text{PF}_6)_2$  結晶におけるベイポクロミズム

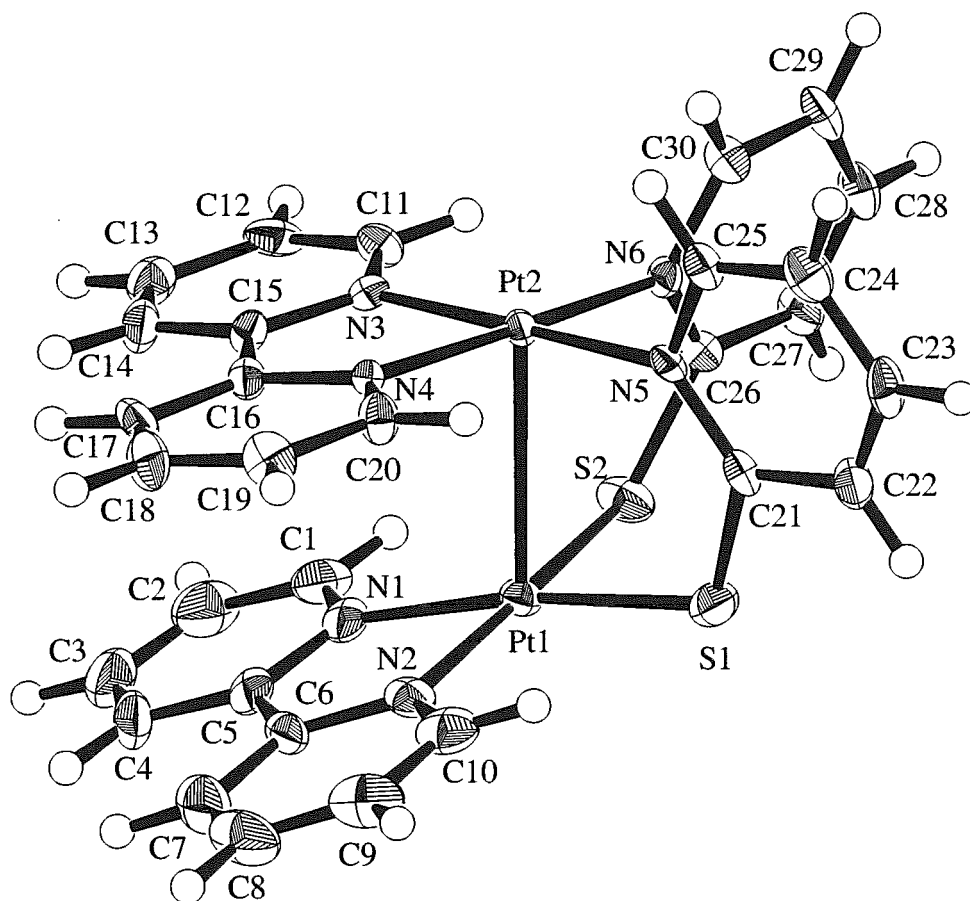


図2 syn型  $[\text{Pt}_2(\text{py})_2(\text{bpy})_2]^{2+}$  の構造

## 研究成果

1. Luminescence Properties and Crystal Structures of Dicyano(diimine)platinum(II) Complexes Controlled by Pt Pt and  $\pi$ - $\pi$  Interactions, M. Kato, C. Kosuge, K. Morii, *et al.*, *Inorg. Chem.*, 38, 1638-1641 (1999).
2. “有機EL素子ははどのようにして光るのか? 電気化学発光の検討”, 加藤昌子, *化学*, 54, 65-66 (1999).
3. Anion-Controlled  $\pi$ -Stack of (Ethylenediamine-N,N')(1,10-phenanthroline-N,N')platinum(II), M. Kato and J. Takahashi, *Acta Crystallogr.*, C55, 1809-1812 (1999).
4. Studies of the Lowest Excited Triplet State of  $[\text{Pt}(\text{i-biq})(\text{CN})_2]$  by means of Time-Resolved EPR and Optical Spectroscopy, T. Funayama, M. Kato, H. Kosugi, M. Yagi, J. Higuchi, and S. Yamauchi, *Bull. Chem. Soc., Japan*, 73, 1541-1550 (2000).
5. Luminescence Properties and Assembled Structures of Dicyano(diimine)platinum(II) Complexes in Glassy Solution, M. Kato, M. Kozakai, C. Fukagawa, T. Funayama, and S. Yamauchi, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 343, 35-40 (2000).
6. Stereoselective Inclusion and Structure of Equatorial-trans-1,2-dichlorocyclohexane, M. Kato, K. Tanaka, and F. Toda, *Supramol. Chem.*, 13, 175-180 (2001).
7. Selective Formation of the Integrated Stacks of ( $\alpha$ -Diimine)(ethylenediamine)platinum(II) and Neutral  $\pi$  Systems of the Phenanthrene Type, M. Kato, J. Takahashi, Y. Sugimoto, C. Kosuge, S. Kishi, and S. Yano, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 747-752 (2001).