

高分子遷移金属錯体非線形光学材料の開拓と特性評価

Synthesis and Characterization of Non-Linear Optical Materials based on Polymer of Transition Metal Complex

代表研究者 東京大学大学院総合文化研究科広域科学専攻相關基礎科学系 (化学) 助手

松下信之

Department of Chemistry and Division of Basic Science, Graduate School of Arts and Sciences,
The University of Tokyo Research Associate Nobuyuki MATSUSHITA

I have investigated polymer platinum complexes by means of the synthesis of new compounds, the X-ray structure analysis, and the measurement of the optical properties in order to develop non-linear optical materials based on transition metal complexes. I have obtained new 16 polymer platinum complexes which have a golden or copper color, and a remarkable dichroism. The crystal structure of a trifluoromethanesulfonate, which is one of them, has been determined. The result shows the complex has a polymer structure. Measurement of optical second- or third-harmonic generation is not succeeded because of a thermodamage by a laser beam.

研究目的

高度情報化時代を迎え、情報記録分野等で光波長変換素子などますます非線形光学材料への期待が高まっている。すでに実用化されている物質は、KDP

(KH_2PO_4)などの無機結晶である。一方、次世代材料として有機非線形光学材料が分子設計の多様性の点から注目を集め、新規材料の研究が盛んである。しかし、無機材料に匹敵する特性を有する材料を開発し得るには、いくつかの解決しなければならない問題点がある。新規材料開発の面からは対象化合物のすそ野を広げることが重要な視点である。遷移金属元素と有機配位子からなる遷移金属錯体は無機材料(d電子系)と有機材料(π 電子系)の特徴を持ち合わせる。さらに遷移金属錯体は、 $d+\pi$ の単純加算の電子系だ

けでなく、 $d\cdot\pi$ 複合電子系であり、新規材料、新規物性を与える化合物群として期待を集めている。近年では、遷移金属錯体による超伝導体、伝導体、磁性体の研究が盛んに行われている。遷移金属錯体を非線形光学材料の対象化合物群としても研究を進めることが重要となってきている。本研究の目的は、遷移金属錯体による非線形光学材料を開拓し、その特性を評価することである。

研究経過

遷移金属錯体として、ハロゲン架橋白金高分子錯体を対象とした。

ハロゲン架橋白金高分子錯体は結晶中で白金と架橋ハロゲンからなる一次元鎖を形成し、白金の混合原子価状態が高分子全体に広がっている。この混合原子価状態に基

づく強い吸収帯が近赤外光領域から可視光領域にある。この錯体系は非線形光学材料に適した化合物群と考えられる。

遷移金属錯体を用いた非線形光学材料研究の報告では錯体分子を対象としたものが多いが、材料研究としては結晶や膜等の集合体での研究が不可欠である。この点においても本錯体系は有利である。

既知のハロゲン架橋白金高分子錯体の合成、ならびに、新規ハロゲン架橋白金高分子錯体の開発合成を行い、X線結晶解析による構造評価や、光学的性質の評価を行った。

研究成果

[新規ハロゲン架橋白金高分子錯体]
対称中心を欠く結晶構造を得ること、膜化のための長鎖アルキル基の導入等をねらって、対イオン部位にスルホン酸を有する錯体の合成を行った。これまでスルホン酸塩はまったく知られていなかったため、まず、化合物ができるか否かを調べるために種々のスルホン酸を用いてヨウ素架橋錯体の合成を試みた。その結果得られた化合物の色と形を用いたスルホン酸について整理して表1に示す。いくつかの化合物について行った元素分析の結果を表2に示す。

表1 生成化合物

| スルホン酸 | 生成化合物の色と形 |
|---|-----------|
| [アルカンスルホン酸] | |
| CF_3SO_3^- | 金色針状晶 |
| CH_3SO_3^- | 暗赤色結晶 |
| $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SO}_3^-$ | 赤色結晶 |
| $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{SO}_3^-$ | 赤色結晶 |
| $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{SO}_3^-$ | 赤色結晶 |

| | |
|--|-----------|
| $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{SO}_3^-$ | 赤色結晶 |
| $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{SO}_3^-$ | 銅色微結晶 |
| $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{SO}_3^-$ | 銅色微結晶 |
| $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{SO}_3^-$ | 銅色板状晶 |
| $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{SO}_3^-$ | 銅色微結晶 |
| $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{SO}_3^-$ | 銅色微結晶 |
| $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{SO}_3^-$ | 銅色(紫色)微結晶 |
| $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{SO}_3^-$ | 銅色(濃紺)薄膜 |

[アルコキシスルホン酸]

| | |
|---|-------|
| $\text{CH}_3\text{OSO}_3^-$ | 金色針状晶 |
| $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OSO}_3^-$ | 金色針状晶 |
| $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{OSO}_3^-$ | 黒紫色粉末 |

[芳香族スルホン酸]

| | |
|---|--------|
| $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3^-$ | 銅色針状晶 |
| $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3^-$ | 銅色針状晶 |
| $p\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{SO}_3^-$ | 金色板状晶 |
| $p\text{-CH}_2=\text{CHC}_6\text{H}_4\text{SO}_3^-$ | 銅色針状晶 |
| $2\text{-C}_{10}\text{H}_7\text{SO}_3^-$ | 暗い銅色結晶 |

表2 元素分析結果

| | | | | | |
|---|-------|------|------|-------|-------|
| [Pt(en) ₂][PtI ₂ (en) ₂](CF ₃ SO ₃) ₄ | | | | | |
| | C | H | N | S | I |
| 計算値(%) | 9.73 | 2.18 | 7.57 | 8.66 | 17.14 |
| 分析値(%) | 9.64 | 2.13 | 7.67 | 9.15 | 16.14 |
| [Pt(en) ₂][PtI ₂ (en) ₂](CH ₃ OSO ₃) ₄ ·6H ₂ O | | | | | |
| | C | H | N | S | I |
| 計算値(%) | 10.03 | 3.92 | 7.80 | 8.93 | 17.86 |
| 分析値(%) | 10.07 | 3.48 | 7.80 | 10.06 | 17.24 |
| [Pt(en) ₂][PtI ₂ (en) ₂](C ₆ H ₅ SO ₃) ₄ ·2H ₂ O | | | | | |
| | C | H | N | S | I |
| 計算値(%) | 24.81 | 3.64 | 7.23 | 8.28 | 16.39 |
| 分析値(%) | 24.57 | 3.60 | 7.19 | 8.82 | 16.48 |
| [Pt(en) ₂][PtI ₂ (en) ₂](p-CH ₃ C ₆ H ₄ SO ₃) ₄ ·2H ₂ O | | | | | |
| | C | H | N | S | I |
| 計算値(%) | 26.94 | 4.02 | 6.98 | 7.87 | 15.81 |
| 分析値(%) | 26.79 | 3.95 | 7.03 | 8.23 | 15.96 |

| | C | H | N | S | I |
|--------|-------|------|------|------|-------|
| 計算値(%) | 32.96 | 3.69 | 6.41 | 7.33 | 14.51 |
| 分析値(%) | 32.90 | 3.59 | 6.41 | 8.01 | 13.62 |

アルカンスルホン酸やアルコキシスルホン酸、ベンゼンスルホン酸誘導体等、多くのスルホン酸で、金色ないし銅色の化合物が得られた。色、二色性を示すこと、ならびに元素分析結果から判断して、混合原子価高分子錯体が生成している。このように多くのスルホン酸塩を合成できたことは、長鎖アルキル基を利用した膜化や、種々の有機機能部位の錯体系内への導入などの可能性を開いたことで意義深いと考えられる。一方で、アルカンスルホン酸のうち炭素数の少ない範囲

(C₁ - C₅) では赤色結晶が析出した。これは白金4価のみの錯体が析出したと考えられる。炭化水素部分の炭素数や形状によっては混合原子価錯体を生成しないことを示唆している。

[新規合成錯体の構造評価]

新規に得たスルホン酸塩錯体が白金鎖を形成しているかを確認するために、適した結晶の得られたトリフルオロメタンスルホン酸(CF₃SO₃⁻)塩のX線結晶構造解析を行った。その結晶学的データを表3に示す。

表3 [Pt(en)₂][PtI₂(en)₂](CF₃SO₃)₄の結晶学的データ

| |
|--|
| Orthorhombic, <i>Pbam</i> (No.50), $a=14.492(2)\text{\AA}$, $b=11.363(2)$, $c=11.459(3)$, $V=1887.1(5)\text{\AA}^3$, $Z=2$, $R=5.3\%$, $R_w=6.3\%$ |
|--|

既知のハロゲン架橋白金高分子錯体と同様に白金鎖構造(…I—Pt^{IV}—I…Pt^{II}…)を確認することができた。本錯体は対称心を有する結晶構造を持つので、二次の非線形光学材料にはならないことがわかった。白金-ヨウ素鎖の一部を横から見た構造を図1に、白金-ヨウ素鎖方向から見た結晶構造を図2に示す。高分子鎖のパッキングは過塩素酸塩やテトラフルオロホウ酸塩と同様の配列をしており、対イオンの配列も大変類似している。CF₃基は白金鎖間に集積した部位を持つ配列を取っている。これは有機部位が集積する可能性を示唆する。

可視・近赤外光域の光吸収を支配する混合原子価状態に関係する構造パラメーター($\delta = (\text{Pt}^{\text{IV}}\text{-I})/(\text{Pt}^{\text{II}}\text{-I})$)を他のヨウ素架橋類似錯体と比較した(表4)。トリフルオロメタンスルホン酸塩は、これらの中で最小のPt—Pt距離とPt^{II}…I距離を持ち、 $\delta = 0.903$ である。このことは、この錯体の高分子鎖内の白金間相互作用が大変強いことを示している。このことは混合原子価吸収帯の強度が強いことに対応し、大きな非線形光学感受率が期待できる。

[光学的評価]

既知化合物の

[Pt(en)₂][PtX₂(en)₂](SO₄)₂·6H₂O, (X=Br,I),
 [Pt(en)₂][PtI₂(en)₂](HSO₄)₄に近赤外レーザー光を照射して、第二高調波発生、第三高調波発生を調べた。

残念ながら、いずれもレーザー光による強励起のために照射部分が熱損傷を受けた。近赤外光域の吸収強度が大変大きいために、多量の励起エネルギーが結晶の欠陥にトラップされ、そこからの熱発生によって熱損傷を受けたと考えられる。

表4 [Pt(en)₂][PtI₂(en)₂]Y₄のPt-I結合距離, 混合原子価パラメーターの比較

| 対イオン | Pt—Pt/Å | Pt ^{IV} -I/Å | Pt ^{II} …I/Å | δ=(Pt ^{IV} -I)/(Pt ^{II} …I) |
|-----------------------------------|---------|-----------------------|-----------------------|---|
| CF ₃ SO ₃ 塩 | 5.729 | 2.719(1) | 3.010(1) | 0.903 |
| 硫酸水素塩 | 5.954 | 2.744(6) | 3.210(7) | 0.855 |
| | | 2.680(7) | 3.274(7) | 0.819 |
| 硫酸塩 | 5.831 | 2.719(1) | 3.143(1) | 0.864 |
| 過塩素酸塩 | 5.827 | 2.791(8) | 3.036(8) | 0.919 |

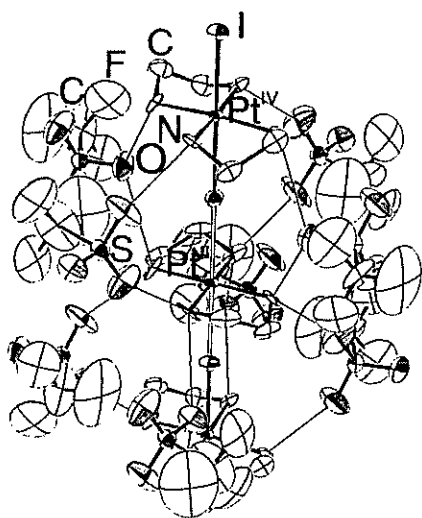


図1 [Pt(en)₂][PtI₂(en)₂](CF₃SO₃)₄の高分子鎖の部分構造

今後の課題と発展

本研究の目的のひとつである非線形の光学的性質の測定に成功することができなかった。これは先にも述べたが、レーザー光の励起エネルギーが結晶中の欠陥にトラップされたために起こる熱損傷が原因と思われる。これを回避するためには、試料の冷却、試料の薄膜化やより短時間のパルス光の使用等が必要である。

新規物質の開拓面では多くのスルホン

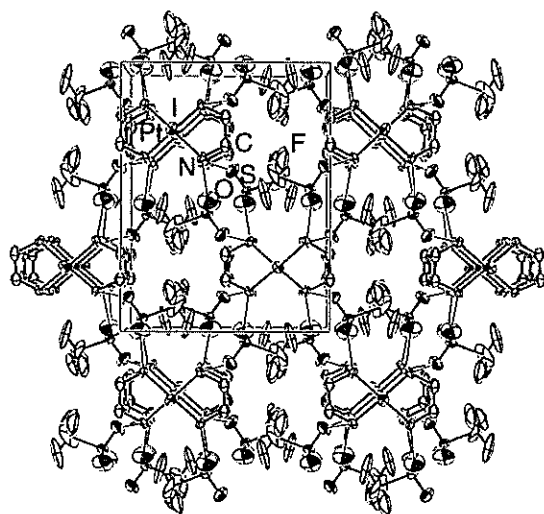


図2 白金鎖軸方向から見た [Pt(en)₂][PtI₂(en)₂](CF₃SO₃)₄の結晶構造

酸塩の合成に成功した。この錯体系で初めての、有機酸を対イオンにした化合物である。長鎖アルキル基をもつ錯体を得られたことは、今後の薄膜化への道を開いた。また、スルホン酸の形で有機機能性分子を化合物内に導入した、新しいさらに複合化した機能性物質の創成が期待できる。

発表論文リスト

なし