

## クロミック特性を示す遷移金属錯体の創製とニュー フロンティア材料への応用

### The Design of Transition Metal Complexes Which Exhibit Greatly Enhanced Chromic Property: Application to a New Frontier Material

福島大学教育学部 講師 大山 大

Dai OYAMA, Assistant Professor, Faculty of Education, Fukushima University

In order to improve the responsiveness and durability and to find a new function on several compounds with chromic properties, the research has been carried out regarding some transition metal complexes towards to the development of the new material. It was found that the copper(II) complex containing ethylenediamine derivative bore both thermo- and halo-chromic properties and the molecular structure was determined by an X-ray structure analysis. Furthermore, the iron(II) complexes which had both NO and CN ligands were synthesized and investigated with respect to the appearance of chromic properties.

#### 1. 研究目的

近年、外的因子で可逆的に色調が変化するクロミック材料が、先端技術に応用可能なニューフロンティア材料として注目されている。実際には、クロミズムという機能性を持つ色素の探索と先端技術のニーズから色素が分子設計されるようになってきており、これらは情報記録用色素材料や情報表示用色素材料などへ適用されている。有機化合物を用いたこれらクロミック材料の開発は非常に活発であるが、応答速度や耐久性といった点が問題となっており、実用化に耐えうるより高性能な材料の開発が望まれている。

そこで本研究では、応答速度や耐久性の改善、および新たな機能性を発現させるという目的に沿う化合物を創製するため、遷移金属錯体に焦点を当てた基礎研究を行った。遷移金属錯体は、周知のように金属—配位子結合の結合様式がバラエティーに富んでおり、それらを駆使することにより今まで考えられなかった新しいクロミック材料へと展開できるポテンシャルを秘めているものと考えられる。また、クロミズム化合物は通常、様々な外的因子(熱、光、

酸化還元、水素イオン濃度、圧力、溶媒など)の中の一つに対してのみ応答するが、本研究では複数の因子に対して選択的に応答可能な化合物を合理的に合成することを目標とした。

#### 2. 研究経過

##### 2. 1 錯体の合成

##### エチレンジアミン誘導体が配位した銅錯体

$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (1.2 g)をEtOH (10  $\text{cm}^3$ )に溶解し、*N,N*-ジエチルエチレンジアミン (deen) 1.5  $\text{cm}^3$ を加えた後、室温で約1時間攪拌した。 $-20^\circ\text{C}$ で12時間放置後、析出した赤色結晶を吸引ろ過し、エーテルで洗浄後、減圧乾燥した(収率: 56%)。この操作において、EtOHの代わりにアセトンを用いると、青紫色結晶が高収率で得られた(収率: 75%)。

##### エチレンジアミン誘導体を含む鉄—NO錯体

$\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{NO})(\text{CN})_5]$  (115 mg)を水 4  $\text{cm}^3$ に溶解し、deen (0.1  $\text{cm}^3$ )を含むMeOH溶液(1  $\text{cm}^3$ )を加え、塩酸を用いてpH=5に調整後、室温で約4時間攪拌した。析出した肌色結晶を吸引ろ過し、

冷水で洗浄後減圧乾燥した (収率 : 61%)。

### ピリジン誘導体を含む鉄—NO 錯体

$\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{NO})(\text{CN})_5]$  (110 mg) を水  $5 \text{ cm}^3$  に溶解し、2,2'-ピリジン (bpy) を含む EtOH 溶液 ( $100 \text{ mg}/2 \text{ cm}^3$ ) を加えた。塩酸を用いて  $\text{pH}=3$  に調整後、4 時間加熱還流を行った。反応溶液を減圧濃縮後、 $4^\circ\text{C}$  下に 12 時間放置して赤褐色結晶を得た。得られた粗結晶をカラムクロマトグラフィー (シリカゲル/MeOH) で精製した (収率 : 32%)。

## 2. 2 結果と考察

### 銅錯体の合成とキャラクタリゼーション

遷移金属錯体の中にはクロミズム特性を示すものが知られており、その中で銅を中心金属とする錯体は広範な研究がなされている。クロミズム特性の発現は、外的因子により錯体中の結晶構造が変化することに起因するとされており、本研究では始めに、構造変化を比較的容易に起こすと考えられる化合物の選択を行った。このタイプの化合物としてはエチレンジアミン誘導体があり、本研究では 2 つの水素がエチル基と置換した *N,N*-ジエチルエチレンジアミン (deen) を用い (Fig. 1)、合成した銅錯体におけるクロミズム特性と構造との関連

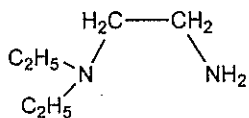


Fig. 1. Structure of *N,N*-diethylethylenediamine (deen).

性を検討した。この錯体の色調は、合成時に用いた溶媒に依存しており、EtOH を用いた場合には赤色、アセトンを用いた場合には青紫色を選択的に示した。どちらの場合も元素分析、IR スペクトルの結果から、deen が 2 分子配位した  $[\text{Cu}(\text{deen})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 1$  であることが示唆された。赤色結晶からは良好な単結晶が得られたので、X 線構造解析を行ったところ Fig. 2 に示す構造であることが分かった。この錯体は平面 4 配位型構造であり、エチル基と結合している窒素原

子は銅イオンに関して互いにトランス位に位置していた。また、エチル基は各々  $\text{CuN}_4$  平面に対してアキシアル位にあった。

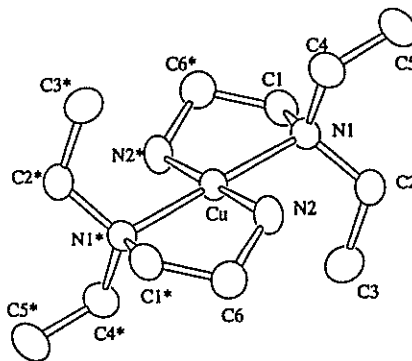


Fig. 2. View of the molecular structure of the cation  $[\text{Cu}(\text{deen})_2]^{2+}$  (1), illustrating the numbering scheme. Hydrogen atoms have been omitted for clarity.

### 銅錯体のクロミズム特性

錯体 1 について、熱に起因したサーモクロミズム特性の検討を行った。低温領域において青紫色、高温領域において赤色を可逆的に示すことが定性的に分かったので、DSC を用いて詳細に検討した結果、 $119^\circ\text{C}$  付近に吸熱反応が観測された。この反応は錯体の相転移によるものと考えられ、 $119^\circ\text{C}$  を境に構造変化に対応して色調の変化を示すことが分かった。しかしながら、低温側の青紫色結晶の構造解析を行うことはできず、色調変化と構造変化との関連性について明らかにすることはできなかった。現在のところ、サーモクロミズムの発現は構造解析を行った赤色結晶の結果から、deen のエチル基周辺のキャビティーでの構造変化により生じたものと考えている。

次に、錯体 1 の水溶液中での pH 依存性についても検討を加えた。これは水素イオン濃度の変化を外的因子としたハロクロミズム特性を調べるためである。様々な pH における錯体 1 水溶液の UV-vis スペクトルを Fig. 3 に示す。図中の吸収は中心金属である銅の d-d 遷移に基づくものである。この図から、溶液の pH に依存して可逆的なスペクトル変化をしている

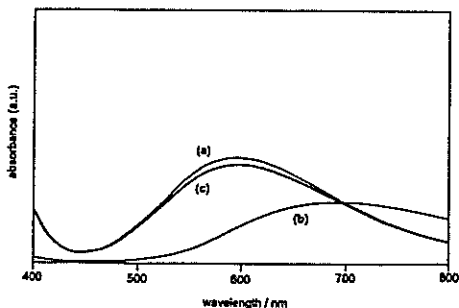


Fig. 3. Reversible halochromic properties of  $[\text{Cu}(\text{deen})_2]^{2+}$  (**1**) monitored by UV-vis spectra. (a); **1** in  $\text{H}_2\text{O}$  (pH=8.2), (b); addition of  $\text{H}^+$  (pH=6.1), and then (c); return the pH value with  $\text{OH}^-$  (pH=8.3).

ことが分かり、錯体 **1** はサーモクロミズムの他にハロクロミズム特性も有することが明らかとなった。つまり、本研究で合成した銅錯体は複数のクロミズム特性を有するという新たな機能性が備わっていることを見出した。

#### 鉄-NO 錯体の合成とキャラクタリゼーション

上記銅錯体で得られた知見を基に、様々なクロミズム特性を発現させるような化合物の開拓を行った。中心金属には銅と同じ第一遷移系列である鉄を採用した。また、多機能性の配位子として知られる一酸化窒素 (NO) を導入した。さらに、今後の研究の拡張性を考慮し、架橋能を有するシアノ基 (CN) を共存配位子として持つ錯体 ( $[\text{Fe}(\text{NO})(\text{CN})_5]^{2-}$ ) をターゲットとした。過去に、銅錯体 ( $\text{R}_2[\text{CuCl}_4]$ ) におい

て、対陽イオン ( $\text{R}^+$ ) の構造変化によりクロミズム特性を示すことが報告されており、本研究においても構造変化が期待される対陽イオンを導入した鉄錯体の合成を試みた。原料である鉄錯体の対陽イオンは  $\text{Na}^+$  であるが、これと deen または bpy との反応により、陽イオンが前者はオニウムイオンに、後者はビピリジニウムイオンにそれぞれ交換された錯体 ( $(\text{deenH}_2)[\text{Fe}(\text{NO})(\text{CN})_5]$  **2**,  $(\text{bpyH}_2)[\text{Fe}(\text{NO})(\text{CN})_5] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  **3**) の合成に成功した。これら 2 種の錯体に関して行ったキャラクタリゼーションの結果を **Table 1** に示す。どちらも元素分析値は計算値とほぼ一致しており、上記の化学式は妥当であると考えられる。また、いずれの錯体も配位した NO および CN に帰属される IR バンドを有していた。CV 測定においては、いずれも非可逆な還元波を示し、還元体は不安定であることが示唆された。 $^1\text{H}$  および  $^{13}\text{C}$  NMR の測定結果においても、錯体 **2** では 1 分子中に 1 個の deenH<sub>2</sub> を、また、錯体 **3** では 1 分子中に 2 個の bpyH を含むことが分かった。

#### 鉄-NO 錯体のクロミズム特性

得られた錯体 **2** および **3** について、銅錯体 **1** と同様に温度変化により錯体がサーモクロミズムを示すかどうかを検討した。しかしながら、どちらの錯体もサーモクロミズム特性を示さなかった。

次に、錯体 **2** について水溶液中でのハロクロミズム特性を調べるため、UV-vis スペクトルの pH 依存性を検討した。pH が低い時は溶

Table 1. Some of the Properties of the Complexes (**2** and **3**) Prepared in This Work

	$(\text{deenH}_2)[\text{Fe}(\text{NO})(\text{CN})_5]$ ( <b>2</b> )	$(\text{bpyH}_2)[\text{Fe}(\text{NO})(\text{CN})_5] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ ( <b>3</b> )
Analysis <sup>a</sup>	C: 39.65 (39.53) H: 5.42 (5.44) N: 33.72 (33.53)	C: 55.81 (55.66) H: 3.11 (3.56) N: 25.81 (25.97)
IR <sup>b</sup> (νNO)	1939	1894
(νCN)	2166, 2143	2141
CV ( $E_{pc}$ ) <sup>c</sup>	-1.08, -1.37, -1.82 <sup>d</sup>	-0.67, -1.14 <sup>e</sup>
UV-vis <sup>f</sup>	500(1.23), 390(1.39), 275(3.20) <sup>g</sup>	510(1.41), 395(1.84), 290(4.39), 235(4.39), 210(4.47) <sup>e</sup>

<sup>a</sup> %. Parentheses are calcd. value. <sup>b</sup>  $\text{cm}^{-1}$  (KBr disk). <sup>c</sup> V vs Ag/Ag<sup>+</sup>. <sup>d</sup> in DMSO.

<sup>e</sup> in MeOH. <sup>f</sup> nm ( $\log_e (\text{dm}^{-3} \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1})$ ). <sup>g</sup> in  $\text{H}_2\text{O}$ .

液は薄桃色であるが、pHが高くなると黄色溶液へと変化した。この変化は可逆的であり、酸解離定数 ( $pK_a$ ) は 7.6 であることが分光光度滴定により分かった。金属に配位した NO は水溶液中で  $\text{OH}^-$  による求核攻撃を受け、その結果亜硝酸イオン ( $\text{NO}_2^-$ ) との間で相互変換することが知られており (下式)、本錯体も同様



の可逆的相互変換反応が起こっているものと考えられる。従って、錯体 2 においても錯体 1 同様、ハロクロミズム特性を有することが明らかとなった。

#### 鉄-NO 錯体 2、3 と錯体 1 との反応：クロミズム特性を示す多核錯体の合成

300 年以上前から塗料として用いられているプルシアンブルーは、その骨格に  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  を有し、MMCT 電荷移動に伴う非常に強い色を示す。このプルシアンブルーの酸化体はプルシアンブラウン、還元体はプルシアンホワイトと呼ばれ、エレクトロクロミズム特性を示す重要な化合物の 1 つである。本研究で合成した錯体 2 または 3 を多核化して金属間で電子移動を行えば、プルシアンブルーのような劇的な色の変化が期待されると同時に、機能性配位子である NO を有している点で、新たな機能性が発現する可能性を秘めているものと考えられる。そこで、CN 架橋配位子を有し、プルシアンブルーと骨格が類似している錯体 2 および 3 と、複数のクロミズム特性を示した錯体 1 とのカップリング反応を行った。錯体 1 および錯体 2 を物質質量比 1 : 1 で水-MeOH 混合溶液に加えると、しばらくして黒灰色結晶が沈殿した。この結晶には、IR スペクトルから NO および CN が存在することが確認されたが、あらゆる溶媒に不溶であるため、キャラクタリゼーションを行うことが困難であった。錯体 1 と錯体 3 との反応生成物も同様に不溶であり、キャラクタリゼーションを行うことは困難であった。また、これらの生成物は固体状態ではサーモクロミズム特性を示さなかった。

### 3. 研究成果

複数のクロミズム特性を示す銅錯体を合成し、その構造解析を行った。クロミズムと構造との関係については明らかにできなかったが、鉄錯体を始め今後の錯体設計に向けての有用な知見を得ることができた。

### 4. 今後の課題と発展

本研究では、クロミズムの発現可能な錯体系を見出すことには成功したが、何故クロミズムが起こるのか、という問題に対して明確な回答を出すには至らなかった。従って、この現象をより深く考察するために、錯体 1 における青紫色化合物の構造解析が是非とも必要である。また、本研究で得られた知見を基に、より合理的な錯体設計を行う必要がある。現在、錯体 2 の類縁体としてテトラメチルエチレンジアミンを配位子として導入した錯体を合成し、構造解析およびサーモクロミズム挙動の確認を行っているが、サーモクロミズム特性を示すことが予備的な実験で明らかとなっている。さらに、今後この研究を発展させるためには、単核から多核化へと展開させることも重要な課題であると考えられる。多核化においては、金属中心が酸化還元活性であり、かつ単純な配位子を有する錯体とのカップリングを行い、プルシアンブルーを超越した錯体の合成を目指したいと考えている。

### 5. 発表論文リスト

*Selective Synthesis of Copper(II) Complex Exhibited Multi-Chromic Properties.* Ooyama, D.; Sawa, T. submitted to *J. Chem. Educ.*