

「蒸気分子との接触を鍵とする金属錯体の発光特性と磁気特性との協奏的制御」

大阪大学大学院理学研究科

吉田将己

1 研究の背景と目的

ガス・蒸気分子との接触で発光を変化させる現象を「発光性ベイポクロミズム」という。この現象は、目に見えない蒸気分子と固体との相互作用という学術的な興味に加え、外部刺激を用いた発光デバイスの機能変調や発光を用いた *in situ* センサーの原理としても非常に興味深く、これまで盛んに研究が展開されてきた。従来、このような発光性ベイポクロミズムに関する研究の中核をなしていたのが白金(II)や金(I)などの貴金属錯体であった (M. Kato, *Bul. Chem. Soc. Jpn.*, **2007**, *80*, 287; O. S. Wenger, *Chem. Rev.*, **2013**, *113*, 3686.)。これらの貴金属錯体は高コストであることに加え、発光性貴金属錯体の多くが閉殻電子配置をもつため、一般にこの発光の変化と磁気的特性などの固体物性との協奏的に制御することは困難を伴う。そのため、発光性ベイポクロミズムを磁気材料の物性変調へと応用した例は存在せず、これまで発光性ベイポクロミズムの応用は主として光電子材料やセンサー材料のみに制限されていた。

そこで本申請研究では、未踏領域の現象である蒸気分子との接触で発光性と磁性を連動し変化させる「発光性ベイポマグネティズム」とでも呼ぶべき現象に着目し、このような材料を系統的に開発する指針を得ることを目的とした。具体的には、安価かつ開殻電子系をもつマンガン(II)錯体を発光性ベイポクロミズムへと応用することとした。これによって、ガス・蒸気分子との接触を鍵とする新奇な光電子材料の開発に対するイノベーションが可能となるのではないかと着想し、本提案に至った。

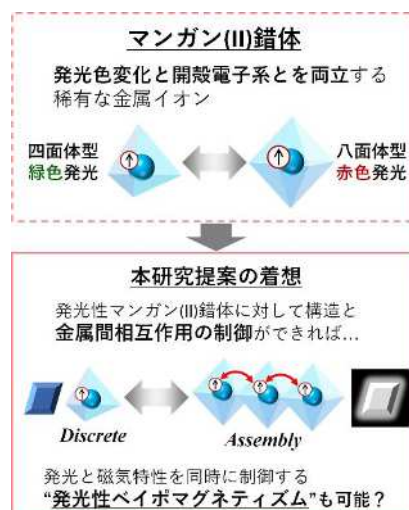
ゲスト分子による相互作用の変化に誘起された
発光性・磁気特性の自在連動変調



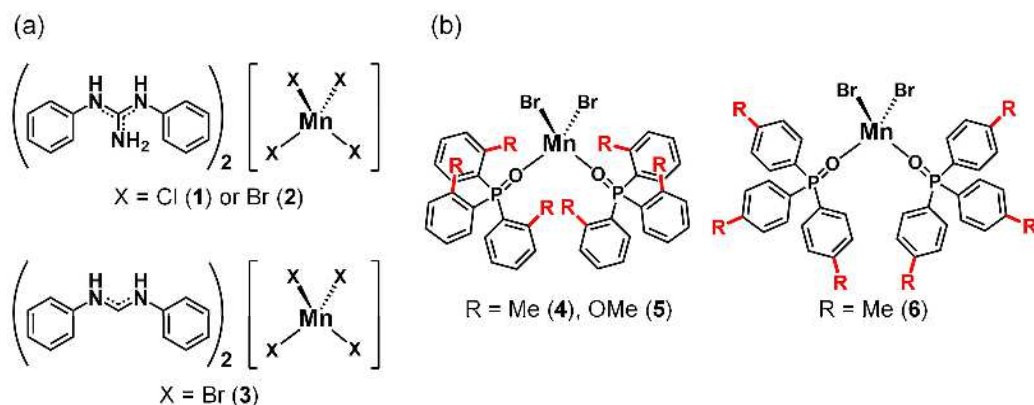
未だ見出されたことのない物性を示す
全く新しいゲスト応答性材料への挑戦

2 研究方法・研究内容

本研究ではマンガン(II)錯体へのゲスト吸着によって配位構造と次元性を変化させることで、発光色のみならず磁気的挙動のスイッチングを行うことを目的とした。マンガン(II)錯体は4配位四面体型では緑色発光、6配位八面体型では赤色発光と、その配位構造に基づき発光色を顕著に変化させることがよく知られている。また、マンガン(II)錯体は d^5 電子配置であり、 $S = 5/2$ の高スピン状態をとりやすい。そこで本研究ではこれを活用し、金属間の磁気的相互作用の変化を構造変化・発光特性の変化と連動させることができれば、発光と磁気的特性の連動が可能ではないかと期待した。



このような背景のもと、本研究ではまず下図(a)に示すようなアニオン性マンガン(II)錯体 **1-3** に着目して研究を行った。このようなアニオン性マンガン(II)錯体の中には水蒸気の吸着によって次元性が変化するものも報告されているため (H. Peng *et al.*, *J. Phys.: Condens. Matter.*, **2022**, 34, 154001.)、本研究においても類似の次元性の変化にともなう発光・磁気的特性の変化を期待した。加えて、中性マンガン(II)錯体 **4-6** (下図(b)) にも着目し、その発光性やバイポクロミック特性の置換基効果について研究を行った。

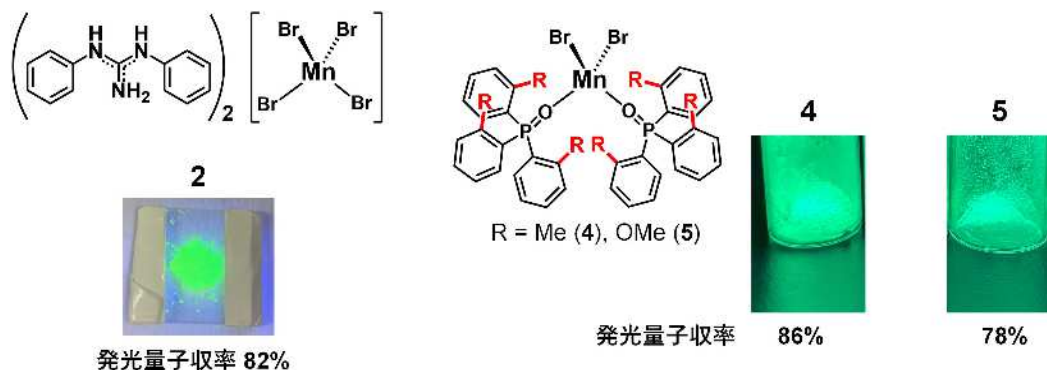


3 研究成果

3-1 マンガン(II)錯体の発光性

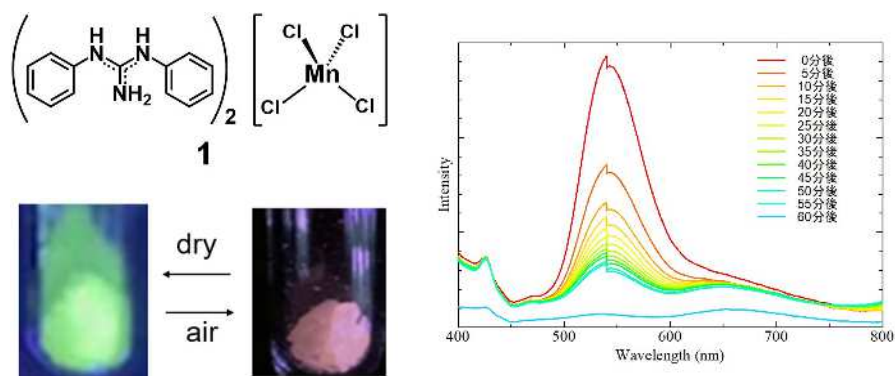
合成したマンガン(II)錯体はいずれも乾燥下において緑色の発光を示した。発光の効率を示す発光量子収率の測定を行ったところ、特に錯体 **2**、**4**、**5** においてはそれぞれ 82%、86%、78% という極めて高い発光性を示すことが判明した。また、これらの錯体はいずれもミリ秒オーダーの長い発光寿命を示したことから、これらの発光はマンガン(II)錯体に特徴的な d-d 遷移 (${}^4T_1 \rightarrow {}^6A_1$ 遷移) に由来するリン光であると帰属できた。

本申請研究の当初の目的とは異なるが、このような高い発光性を示すマンガン(II)錯体はまだ限定的である。本研究により得られた成果は、後述のように貴金属錯体代替としてのマンガン(II)錯体の可能性を拡充するものであると考えられる。

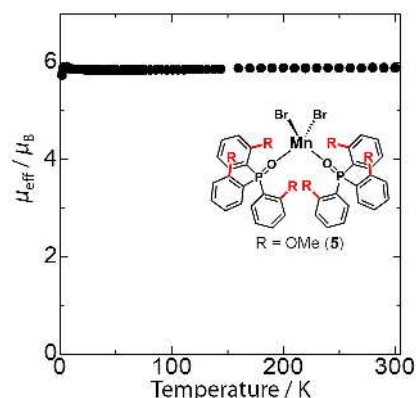


3-2 マンガン(II)錯体のバイポクロミック特性

合成した錯体のうち **1**、**5**、**6** の3つについては水蒸気曝露により発光色が変化する発光性バイポクロミズムが観測された。例として、錯体 **1** の水蒸気曝露による発光色変化の様子を下図に示す。乾燥下においては緑色の発光を示していた粉末が大気開放することで発光色が赤色に変化している様子が分かる。この様子については発光スペクトル変化(下図、右)からも追跡することができた。これは、大気下において水分子がマンガン(II)イオンへと配位し、それにより配位構造が変化することによって由来するものであると考えられる。



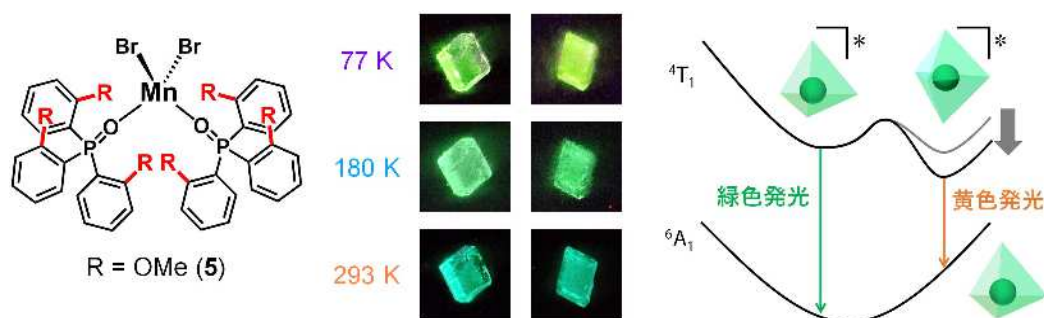
なお、本申請研究の当初目的ではこのような蒸気曝露にともない結晶中における次元性と磁氣的相互作用の変化を引き起こすことを目的としていたが、残念ながら研究期間内においてはそのような挙動を示すマンガン(II)錯体を見出すことはできなかった。例として、錯体 **5** の有効磁気モーメントの温度依存性を右図に示す。磁氣的相互作用を持たない $S = 5/2$ の高スピン状態に特徴的な、温度に依存しない $\mu_{\text{eff}} = 5.88 \mu_{\text{B}}$ (300 K における値) の常磁性が観測されており、マンガン(II)イオンは磁氣的に孤立していることが判明している。



3-3 マンガン(II)錯体のサーモクロミック特性

上述のように、本申請研究の当初目的である「発光性と磁性の連動」は未だ達成できていないが、このような研究を進める過程で、非常に興味深い温度応答性を示すマンガン(II)錯体を見出すことに成功した。マンガン(II)錯体において温度によって発光色が変化するものはわずかに数例にとどまっており(例: Z.-N. Chen *et al.*, *Chem. Commun.*, **2018**, 54, 13961.), 当初目的とは異なるもののこれは非常に興味深い結果であるといえる。そこで、この挙動の原因について詳細に調査を行うこととした。

具体的には、下図に示すように、配位子上にメトキシ基を導入した錯体 **5** において 293 K（室温）から 77 K（液体窒素温度）への温度低下にともない発光色が緑色から黄色へと大きく変化することが判明した。温度可変単結晶構造解析および種々の温度可変分光測定により、これは低温において結晶格子の収縮にともないメトキシ基がマンガン(II)イオンに近接することで、過渡的な 5 配位中間体が生成していることに由来することが示唆された。これをさらに検証するために、現在、低温下ではなくダイヤモンドアンビルセルを用いた高压下の実験によりマンガン(II)–メトキシ基間の距離を変化させた際の発光の変化を検討中である。



以上のように本申請研究では、当初の目的であった発光性バイポクロミズムと磁気的挙動との連動には未だ至っていないものの、極めて高い発光性を示すマンガン(II)錯体群の開発に成功するとともに、非常に珍しい発光性サーモクロミズムを示すマンガン(II)錯体を見出すことにも成功した。

4 生活や産業への貢献および波及効果

「21 世紀は光の世紀」とも言われるように、我々の文化的な生活において発光材料・光機能材料は欠かせない。従来、有機 EL などの光デバイス、光電子デバイスや発光性バイポクロミズムを示すセンサー材料などで用いられてきたのは、主として貴金属錯体であった。一方、本研究で見いだされた強発光性マンガン(II)錯体は、これらの貴金属錯体を代替する安価で持続可能な高効率発光材料としての応用性が期待される。また、温度応答性を引き出すのが困難であったマンガン(II)錯体で発光性サーモクロミズムを引き出すことに成功した本成果は、学術的な側面のみならず、マンガン(II)錯体の応用可能性を拡張するという側面からも非常に重要であると考えている。例えば本研究成果をさらに発展させることで、発光色で温度分布を可視化する非接触型温度センサーとしての応用なども視野に入る。さらに、今回得られた成果をもとに分子設計を再検討することで発光性と磁性とが連動する材料を開発に成功すれば、新奇な光磁気デバイスの基盤技術となることが期待される。

以上のように、本研究成果は安価で環境負荷の少ない持続可能な発光体の開発に資するのみならず、多重機能性の光電子デバイス・光磁気デバイスの基盤となる成果である。さらなる研究を通じて、光機能材料に支えられた我々の生活を革新するブレイクスルーへとつながることが期待できる。