

Pt-Mo シアノ架橋金属錯体のソルバトクロミズム

(阪公大院工¹・阪公大人工光合成セ²) ○羽田野 聖¹・中藪 孝志²・山田 裕介^{1,2}
 Solvatochromism of Cyano-Bridged Metal Complexes Containing Pt and Mo ions (¹Graduate School of Engineering, Osaka Metropolitan University, ²Research Center for Artificial Photosynthesis, Osaka Metropolitan University) ○Satoshi Hatano,¹ Takashi Nakazono,² Yusuke Yamada^{1,2}

Solvatochromism refers to the phenomenon where the color of a molecule changes depending on solvent environment. The reaction of $[\text{Mo}^{\text{V}}(\text{CN})_8]^{3-}$ with $\text{Pt}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ has been reported to provide the cyano-bridged metal complex of $[\text{Pt}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_4]_2[(\text{NC})_7\text{Mo}^{\text{IV}}\text{-CN-Pt}^{\text{IV}}(\text{NH}_3)_4\text{-NC-Mo}^{\text{IV}}(\text{CN})_7]$ as powder, in which Pt^{II} and Pt^{IV} ions are concomitantly involved. The color of powder of the cyano-bridged metal complex changes by immersion in various solvents. The color changes from pale red to orange, reddish-brown, purple and dark purple by immersion in water, acetonitrile, methanol and dimethyl sulfoxide, respectively. The factors and mechanism contributing to the observed solvatochromism will be discussed based on the results on diffused reflectance UV-Vis spectroscopy and XRD.

Keywords : Solvatochromism; Cyano-bridged metal complex; Polynuclear metal complex

ソルバトクロミズムとは分子の吸収スペクトルまたは発光特性が溶媒の影響を受けて変化する現象である。これまで $[\text{Pt}^{\text{II}}(2,2'\text{-bipyridine})(\text{CN})_2]$ などのシアノ配位子を含む白金錯体は溶媒和によって微結晶内の積層構造や白金間相互作用が変化することで色が変化することが報告されている¹⁾。今回、我々は、二つの Mo^{IV} イオンと Pt^{IV} イオンをシアノ配位子で架橋した直線状の三核錯体 $[\text{Pt}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_4]_2[(\text{NC})_7\text{Mo}^{\text{IV}}\text{-CN-Pt}^{\text{IV}}(\text{NH}_3)_4\text{-NC-Mo}^{\text{IV}}(\text{CN})_7]$ (以下 Pt-Mo) の不溶性粉末を種々の溶媒に浸漬させると、アモルファス構造へと変化しながら、溶媒により異なる色へと変化することを見出した。本研究ではその色変化の詳細とメカニズムについて検討した。

Pt-Mo は水とメタノールの混合溶媒中で $(n\text{-Bu}_4\text{N})_3[\text{Mo}^{\text{V}}(\text{CN})_8]$ と $[\text{Pt}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$ を反応させることで沈澱として得た。Pt-Mo 粉末を水、アセトニトリル、メタノール、ジメチルスルホキシドに浸漬させるとその色は、それぞれ橙色、赤褐色、紫色、暗紫色に変化した (Fig. 1)。溶媒浸漬後のそれぞれの粉末の X 線回折測定を行ったところ、アモルファス構造へと変化していた。しかし、いずれも乾燥すると元の結晶構造へと戻ったことから、それぞれの溶媒により誘起される Pt-Mo の構造変化がソルバトクロミズムの要因であることが示された。

1) M. Kato, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2007**, *80*, 287.

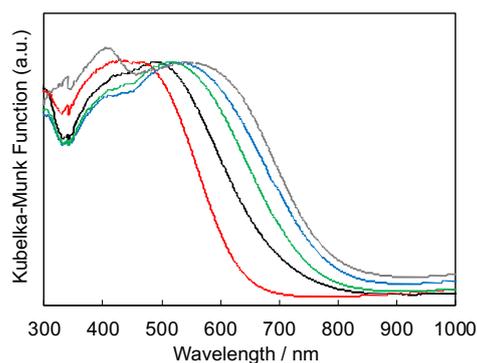


Fig.1 Diffused reflectance UV-Vis spectra of $[\text{Pt}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_4]_2[(\text{NC})_7\text{Mo}^{\text{IV}}\text{-CN-Pt}^{\text{IV}}(\text{NH}_3)_4\text{-NC-Mo}^{\text{IV}}(\text{CN})_7]$ in dry condition (black) and immersed in water (red), acetonitrile (green), methanol (blue), dimethyl sulfoxide (gray).