

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5009465号
(P5009465)

(45) 発行日 平成24年8月22日(2012.8.22)

(24) 登録日 平成24年6月8日(2012.6.8)

(51) Int.Cl.	F 1	
C 0 7 D 213/22 (2006.01)	C O 7 D 213/22	
C 0 7 D 213/70 (2006.01)	C O 7 D 213/70	
C 0 7 D 215/36 (2006.01)	C O 7 D 215/36	
C 0 7 F 15/00 (2006.01)	C O 7 F 15/00	F
C 0 9 K 9/02 (2006.01)	C O 9 K 9/02	Z
請求項の数 17 (全 9 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2001-253550 (P2001-253550)	(73) 特許権者	503360115 独立行政法人科学技術振興機構 埼玉県川口市本町四丁目1番8号
(22) 出願日	平成13年8月23日(2001.8.23)	(74) 代理人	100102668 弁理士 佐伯 憲生
(65) 公開番号	特開2003-64091 (P2003-64091A)	(72) 発明者	加藤 昌子 奈良県奈良市西新屋町15番地
(43) 公開日	平成15年3月5日(2003.3.5)		
審査請求日	平成20年8月22日(2008.8.22)	審査官	新留 素子
最終頁に続く			

(54) 【発明の名称】 環境感応型発光性ジイミン白金複核錯体

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

以下の式で示される複核白金(II)錯体:



(式中、Lは架橋配位子、bpyは2,2'-ビピリジン、Xは一価の陰イオン、及びYは二価の陰イオンを示す)

であって、2つの架橋配位子(L)が共に、複素環式芳香族化合物由来のチオールアニオンであり、一方の白金イオンにSで、もう一方の白金イオンにNで配置しているsyn型であることを特徴とする、前記複核白金(II)錯体。

【請求項2】

XがPF₆⁻、ClO₄⁻、BF₄⁻、Cl⁻、及びBr⁻から成る群から選択されることを特徴とする、請求項1記載の複核白金(II)錯体。

【請求項3】

YがSO₄²⁻であることを特徴とする、請求項1記載の複核白金(II)錯体。

【請求項4】

架橋配位子が、ピリジン-2-チオールアニオン(py⁻t)、キノリン-2-チオールアニオン(2-ql⁻t)及びキノリン-8-チオールアニオン(8-ql⁻t)から成る群から選択されることを特徴とする請求項1ないし3のいずれか一項に記載の複核白金(II)錯体。

【請求項5】

2つの架橋配位子が同一の化合物であることを特徴とする、請求項1ないし4のいずれか一項に記載の複核白金(II)錯体。

【請求項6】

2つの架橋配位子が互いに異なる化合物であることを特徴とする、請求項1ないし4のいずれか一項に記載の複核白金(II)錯体。

【請求項7】

架橋配位子がピリジン-2-チオールアニオン(pyt)であることを特徴とする、請求項5記載の複核白金(II)錯体。

【請求項8】

架橋配位子がキノリン-2-チオールアニオン(2-qlt)であることを特徴とする、請求項1記載の複核白金(II)錯体。

10

【請求項9】

架橋配位子がキノリン-8-チオールアニオン(8-qlt)であることを特徴とする、請求項5記載の複核白金(II)錯体。

【請求項10】

[PtCl₂(bpy)₂]と当量の架橋配位子(L)を水に加え、その懸濁液を加熱し、不溶物をろ過後、得られた溶液にX又はYを含む過剰の塩化合物を加えて沈殿を生成させ、沈殿をろ取り、有機溶媒より再結晶することから成る、請求項1記載の複核白金(II)錯体の製造方法。

【請求項11】

20

[PtCl₂(bpy)₂]と当量の架橋配位子(L)を水に加え、その懸濁液を加熱し、不溶物をろ過後、得られた溶液に過剰のNH₄PF₆を加えて沈殿を生成させ、沈殿をろ取り、有機溶媒より再結晶することから成る、請求項1記載の複核白金(II)錯体の製造方法。

【請求項12】

請求項1ないし9のいずれか一項に記載の複核白金(II)錯体から成る、有機分子検出センサー。

【請求項13】

請求項1ないし9のいずれか一項に記載の複核白金(II)錯体から成る、アルコール検出センサー。

30

【請求項14】

請求項1ないし9のいずれか一項に記載の複核白金(II)錯体から成る、アセトニトリル検出センサー。

【請求項15】

請求項12ないし14のいずれか一項に記載の検出センサーを含む有機分子蒸気モニター装置。

【請求項16】

請求項1ないし9のいずれか一項に記載の複核白金(II)錯体の色変化を利用して、環境中の揮発性有機分子を検出する方法。

【請求項17】

40

請求項1ないし9のいずれか一項に記載の複核白金(II)錯体の発光変化を利用して、環境中の揮発性有機分子を検出する方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、環境中の有機分子気体(蒸気)に感応して色変化、及び発光変化を示す複核白金(II)錯体に関する。

【0002】

【従来の技術】

有機分子気体(蒸気)に感応して色および発光変化を示す、ベイポクロミック(Vapo 50

chromic) な性質を有する化合物に関する主な特許文献として、以下のものを挙げることができる。

【0003】

(1) 米国特許 4,826,774 (Nagel, 1989, Vapochromic double-complex salts (ベイポクロミックな複錯体塩))

概要：長い脂肪族炭化水素鎖で誘導されたアレニルイソニトリル配位子を含む遷移金属複錯体塩からなり、そのカチオンは、テトラキスイソニトリル白金イオンであり、アニオンは、テトラシアノパラジウムイオンである。これらの複核体塩は新しいベイポクロミックな効果を示し、個人的なバッチモニター、限界モニター、光学センサー、chemical field effect トランジスター、および関連するモニター応用物として有用である。

10

【0004】

(2) 米国特許 5,445,785 (Lancaster et al., 1995 Volatile organic compound sensing devices (揮発性の有機化合物センサー素子)) 概要：揮発性の有機化合物 (VOC) 蒸気にさらすと可逆的に色が変化する無機複錯体塩の組成をもったベイポクロミックな物質を用いる装置は、VOC 蒸気検出、VOC 水性媒体の検出、および選択的な VOC 蒸気の検出に適用される。基本的な VOC ベイポクロミックセンサーは、ground probe センサー、リストバンドセンサー、periodic sampling モニター、土壌 penetrometer、蒸発パーズセンサー、および種々の

vacuum-based センサーのような種々の素子に組み込まれる。それらは特に可逆的・再利用可能な検出、遠隔検出、連続モニタリング、あるいは環境改善や廃棄物処理場の迅速スクリーニングに適用される。ベイポクロミックセンサーは、VOC の存在補正された定性的および定量的に VOC の存在指示を与えるために、種々のファイバーオプティック配置と組み合わせて用いられる。

20

【0005】

(3) 米国特許 5,766,952 (Mann et al., 1998 Vapochromic platinum-complexes and salts (ベイポクロミックな白金錯体および塩)) 概要：この発明は、以下のプロセスに関係するものである：有機蒸気不在での白金 - 白金複錯体塩あるいは中性白金錯体の吸収スペクトルあるいは発光スペクトルを決定する段階を含んで有機物蒸発の存在をさし示すこと、上記の白金 - 白金複錯体塩あるいは中性白金錯体をガス環境へさらすこと、上記

30

ガス環境にさらしたあと、上記の白金 - 白金複錯体塩あるいは中性白金錯体の色、吸収スペクトルあるいは発光スペクトルを決定すること。

【0006】

複錯体は次の一般的化学式で表される： $[Pt(CN-C_6H_4-R)_4][PtX_4]$ 、 $[Pt(phen)(CN-C_6H_4-R)_2][PtX_4]$ 、 $[Pt(bpy)(CN-C_6H_4-R)_2][PtX_4]$ 、 $[Pt(CN-C_6H_4-C_nH_{2n+1})_4][Pt(CN)_4]$ 、 $[Pt(phen)(CN-C_6H_4-R)_2][Pt(CN)_4]$ 、 $[Pt(bpy)(CN-C_6H_4-R)_2][Pt(CN)_4]$ 、 n は 1 ~ 100 の間の正の整数、たいていは、 $n = 1 \sim 20$ 、phen は 1, 10-phenanthroline、あるいはアルキル置換 1, 10-phenanthroline、bpy は 2, 2'-bipyridine、あるいはアルキル置換 2, 2'-bipyridine、 $[PtX_4]^{2-}$ は、 $[Pt(NO_2)_4]^{2-}$ 、 $[Pt(Cl)_4]^{2-}$ 、 $[PtBr_4]^{2-}$ 、 $[Pt(NCO)_4]^{2-}$ 、 $[Pt(NCS)_4]^{2-}$ 、 $[Pt(oxalate)_4]^{2-}$ でもありうる、bpy や phen 錯体では $[PtX_4]^{2-}$ のパラジウム類縁体も可能である。中性錯体は、 $[Pt(CN-C_6H_4-R)_2X_2]$ や $[Pt(CN-C_6H_4-R)(C(Y)=NH-C_6H_4-R)X_2]$ 、 n は 1 ~ 100 の間の正の整数、 Y は O-alkyl, NH-alkyl, N(alkyl)₂、 $n = 1 \sim 20$ 、 $X = CN^-$ がより好ましいが、他の負電荷基 (NO_2^- , NCO^- , NCS^- , Cl^- , Br^- , I^- , ox など) も用いられうる。1つの X^- 基は必ずしも同じではない。

40

【0007】

50

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、アセトニトリルやエタノールの蒸気を可逆的に吸着、脱離をして、暗赤色 - 橙赤色等の変化をすると同時に、発光の近赤外赤色変化を起こすので、視覚的に有効な発光のON - OFFを観測することができ、鋭敏なセンサーとなりうる化学物質を提供することである。

【0008】

【課題を解決するための手段】

本発明は、以下の式で示される複核白金(II)錯体：



(式中、Lは架橋配位子、bpyは2,2'-ピリジン、Xは一価の陰イオン、及びYは二価の陰イオンを示す)

であって、2つの架橋配位子(L)が共に、一方の白金イオンにSで、もう一方の白金イオンにNで配置しているsyn型であることを特徴とする、前記複核白金(II)錯体に係る。

【0009】

本発明は更に、 $[PtCl_2(bpy)_2]$ と当量の架橋配位子(L)を水に加え、その懸濁液を加熱し、不溶物をろ過後、得られた溶液にX又はYを含む過剰の塩化合物、例えば、過剰の NH_4PF_6 を加えて沈殿を生成させ、沈殿をろ取り、有機溶媒より再結晶することから成る、請求項1記載の複核白金(II)錯体の製造方法に係る。

【0010】

本発明の複核白金(II)錯体は、2つの架橋配位子が共に、一方の白金イオンにSで、もう一方の白金イオンにNで配置しているsyn型であることを構造的な特徴とするものである。

このような構造的な特徴により、例えば、アセトニトリル、エタノール等のアルコール類、及び、塩化メチレン等の有機分子の蒸気を特異的及び可逆的に吸着、脱離をして、例えば、暗赤色と橙赤色の色変化をすると同時に、発光の近赤外赤色変化を起こすので、視覚的に有効な発光のON - OFFを観測することが出来る。ちなみに、本発明の複核白金(II)錯体は水やクロロホルムに対しては変化を示さない。

【0011】

従って、本発明は、複核白金(II)錯体のこのような性質を利用して、上記の複核白金(II)錯体から成る、有機分子検出センサー、該検出センサーを含む有機分子蒸気モニター装置にも係る。

【0012】

更に、本発明は、上記の複核白金(II)錯体の色変化を利用して、環境中の揮発性有機分子を検出する方法、上記の複核白金(II)錯体の発光変化を利用して、及び、環境中の揮発性有機分子を検出する方法、にも係る。

【0013】

【発明の実施の形態】

本発明の複核白金(II)錯体において、一価の陰イオンであるX及び二価の陰イオンであるYは、当該技術分野において、通常対イオンとして使用される任意の陰イオンであるが、Xの好適例として、 PF_6^- 、 ClO_4^- 、 BF_4^- 、 Cl^- 、及び Br^- から成る群から選択される、及び、Yの好適例として SO_4^{2-} を挙げることが出来る。

【0014】

架橋配位子(L)の好適例としては、ピリジン、キノリン、及びそれらの誘導体等の複素環式芳香族化合物由来のチオールアニオン、特に、ピリジン-2-チオールアニオン(pyt)、キノリン-2-チオールアニオン(2-qlt)及びキノリン-8-チオールアニオン(8-qlt)から成る群から選択される化合物を挙げることが出来る。ここで、2つの架橋配位子(L)が同一の化合物であっても、又は、互いに異なる化合物であってもよい。

【0015】

10

20

30

40

50

本発明の複核白金(II)錯体は、例えば、 $[PtCl_2(bpy)_2]$ と当量の架橋配位子(L)を水に加え、その懸濁液を加熱し、不溶物をろ過後、得られた溶液にX又はYを含む過剰の塩化合物、例えば、過剰の NH_4PF_6 を加えて沈殿を生成させ、沈殿をろ取し、有機溶媒より再結晶することにより、製造することが出来る。

【0016】

$[PtCl_2(bpy)_2]$ と架橋配位子(L)を含む懸濁液を加熱する際の温度、時間等の反応条件は、架橋配位子(L)の種類などに応じて当業者が適宜、選択することが出来る。通常、例えば、温度50~70で17~24時間、加熱する。又、有機溶媒としては、例えば、アセトニトリル、エタノール、及びアセトニトリルとエタノールとの混合物等を挙げることが出来る。ここで、いずれの化合物もアセトニトリルに対する溶解度は高く、エタノールに対する溶解度はより低いので、これらを適当に混合して結晶の析出をコントロールすることが出来る。

10

【0017】

【実施例】

以下、実施例により本発明をより具体的に説明するが、本発明はこれら実施例により何ら限定されるものではない。

【0018】

実施例1

$[Pt_2(L)_2(bpy)_2](PF_6)_2$ の合成と性質

$[PtCl_2(bpy)_2](G.T.Morgan\ and\ F.H.Burstall, J.Chem.Soc., 1934, 965)$ と、当量のL(ピリジン-2-チオールアニオン(py t)、キノリン-2-チオールアニオン(2-ql t)、又は、キノリン-8チオールアニオン(8-ql t))を水に加え、その懸濁液を50で17時間加熱した。黄色の不溶物をろ過後、得られた黒褐色溶液に、過剰の NH_4PF_6 を加えると、赤色沈殿が生じた。沈殿をろ取し、アセトニトリル-エタノールより再結晶すると、橙色針状結晶、および赤黒色多面体結晶が得られた。

20

【0019】

元素分析値

$[Pt_2(py t)_2(bpy)_2](PF_6)_2$; 計算値($Pt_2C_{30}H_{24}N_6S_2P_2F_{12}$)C29.71, H1.99, N6.93%; 実測値C29.58, H2.22, N7.13%。

30

$[Pt_2(8-ql t)_2(bpy)_2](PF_6)_2 \cdot 0.5CH_3CN$; 計算値($Pt_2C_{39}H_{29.5}N_{6.5}S_2P_2F_{12}$)C35.13, H2.23, N6.83%; 実測値C35.18, H2.59, N6.53%。

$[Pt_2(2-ql t)_2(bpy)_2](PF_6)_2$; 計算値($Pt_2C_{38}H_{28}N_6S_2P_2F_{12}$)C34.76, H2.15, N6.40); 実測値C34.74, H2.24, N6.49%

【0020】

$[Pt_2(py t)_2(bpy)_2](PF_6)_2$ の赤黒色多面体結晶のベイポクロミズム挙動

40

$[Pt_2(py t)_2(bpy)_2](PF_6)_2$ 赤黒色多面体結晶は、空気中に放置すると、次第に赤色に変化した。これは、結晶中に含まれていた溶媒分子のアセトニトリルが脱離することにより起こる。逆に、溶媒分子の抜けた、赤色結晶に、アセトニトリルやエタノール等の有機物蒸気にさらすと、直ちに赤黒色に変化し、外観はもとの赤黒色多面体結晶と区別が付かない(図1)。このように、 $[Pt_2(py t)_2(bpy)_2](PF_6)_2$ 赤黒色多面体結晶は、揮発性の有機分子に鋭敏に感応して、黒色-赤色の可逆的な変化を示す。

【0021】

また、この複核錯体の最大の特徴は、色変化と対応して、著しい発光変化を示すことである。図2は、暗赤色結晶から溶媒分子が脱離して、赤色に変わる過程を蛍光顕微鏡(励起

50

光 380 nm) で、およそ 1 時間おきに観察したものである。はじめの暗赤色結晶は、真っ黒である。図 2 ではかすかに結晶の輪郭が見えるが、これはすでに端の部分が赤色に変化しているためである。この結晶が時間とともに図のように次第に明るく光ってくるのが認められた。この赤色結晶をアルコール蒸気にさらすと、瞬時に真っ黒に戻った。発光スペクトル測定の結果、赤色結晶は、644 nm に発光極大を示し、一方の暗赤色結晶は、766 nm に発光極大を持つスペクトルを示すことが明らかとなった(図 3)。

【0022】

すなわち、暗赤色結晶は、真っ暗で光っていないのではなく、近赤外領域の目に見えない光を発しており、有機物蒸気によるこの錯体結晶の発光状態変化がちょうど可視部と近赤外部をまたぐ変化をするので、視覚的には発光の ON - OFF が起こっているように見える。この性質は、有機物の検出を、定性的には視覚的に容易に検知することが可能であるとともに、分光測定により定量的に検出することが可能であることを示している。

【0023】

[Pt₂(pyt)₂(bpy)₂](PF₆)₂ 赤黒色多面体結晶の結晶構造 暗赤色結晶の X 線構造解析の結果、この複核錯体の構造は、図 4 のような syn 型構造であることが明らかになった。すなわち、この錯体では、架橋配位子のピリジンチオールアニオンが 2 つとも上下の白金イオンに N - S、N - S の形で配位している。従ってこの場合、2 つの白金イオンは環境が異なる。図 5 に、結晶中でのパッキング(C 軸方向から眺めた図)を示す。複核錯体が S で配位した側の白金が向かい合わせになって整然と配列しており、錯体間に隙間があるのがわかる。実際の暗赤色結晶では、ここに溶媒分子のアセトニトリルが含まれているように見えるが、X 線解析からは正確な位置は決定できていない。しかしながら、この結晶構造から、アセトニトリル分子がこの隙間(チャンネル)に入ると、結晶は黒くなり、出て行くと赤くなるということがわかる。

【0024】

尚、比較のため、X 線構造解析の結果得られた、ベイポクロミズムを起こさない anti 型のキノリン - 2 - チオール架橋複核錯体 [Pt₂(2-qlt)₂(bpy)₂](PF₆)₂ の橙色結晶のパッキングを図 6 に示す。この場合は、チャンネル構造もなく、複核錯体間に直接的な相互作用は起こりえない構造である。更に、第 7 図に示すように、[Pt₂(2-qlt)₂(bpy)₂](PF₆)₂ 橙色結晶中の [Pt₂(2-qlt)₂(bpy)₂]²⁺ が anti 型構造をとっていることが判明した。

【0025】

【発明の効果】

本発明の複核白金(II)錯体は、アセトニトリルやエタノール等の有機分子の蒸気を可逆的に吸着、脱離をして、暗赤色 橙赤色の変化をすると同時に、発光の近赤外赤色変化を起こす。従って、かかる特性を利用して、視覚的に有効な発光の ON - OFF 又は電気的な変化を観測することができ、これらの特性に基づき、本発明の複核白金(II)錯体を鋭敏なセンサー、又は環境プローブとして使用することが出来る。

【図面の簡単な説明】

【図 1】図 1 は、[Pt₂(pyt)₂(bpy)₂](PF₆)₂ 結晶のベイポクロミズム - 結晶写真(明視野観察)である。

【図 2】図 2 は、[Pt₂(pyt)₂(bpy)₂](PF₆)₂ 結晶のベイポクロミズム - 結晶写真(発光観察)である。

【図 3】図 3 は、[Pt₂(pyt)₂(bpy)₂](PF₆)₂ 結晶の室温における発光スペクトル: A) 赤黒色結晶、B) 赤橙色結晶を示す。

【図 4】図 4 は、[Pt₂(pyt)₂(bpy)₂](PF₆)₂ 赤黒色結晶中の [Pt₂(pyt)₂(bpy)₂]²⁺ の構造を示す。- Syn 型構造

【図 5】図 5 は、[Pt₂(pyt)₂(bpy)₂](PF₆)₂ 赤黒色結晶パッキングの構造を示す。

【図 6】図 6 は、[Pt₂(2-qlt)₂(bpy)₂](PF₆)₂ の橙色結晶のパッキングの構造を示す。

10

20

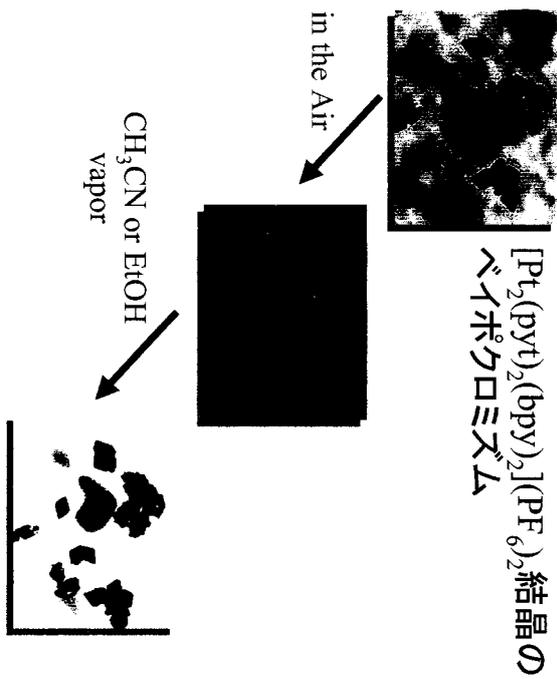
30

40

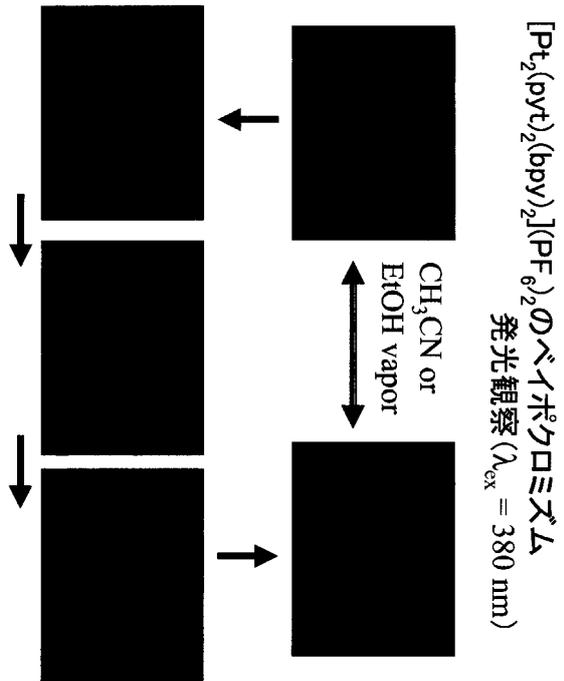
50

【図7】 図7は、 $[Pt_2(2-qlt)_2(bpy)_2](PF_6)_2$ 橙色結晶中の $[Pt_2(2-qlt)_2(bpy)_2]^{2+}$ の構造 - anti 型構造。

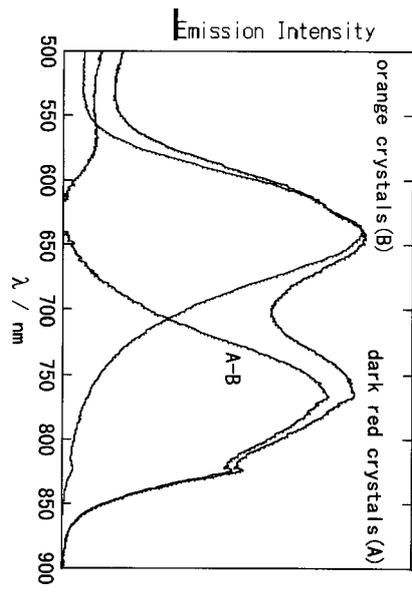
【図1】



【図2】

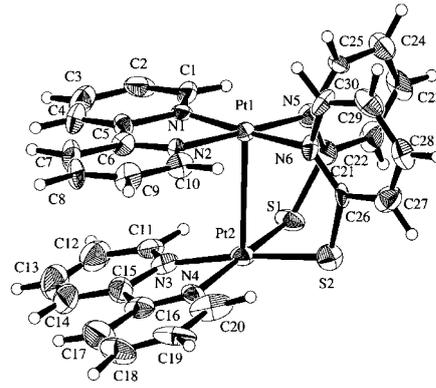


【 3 】

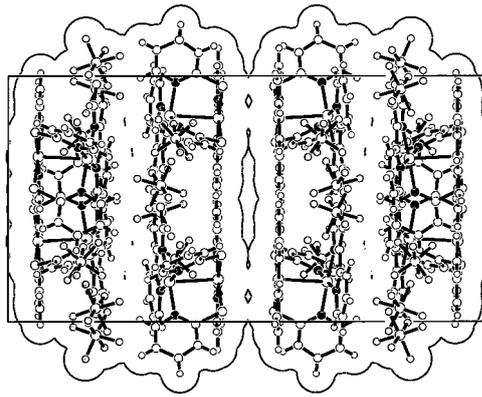


Emission Spectra of [Pt₂(bpy)₂(pyt)₂]-
(PF₆)₂ Crystals at Room Temperature

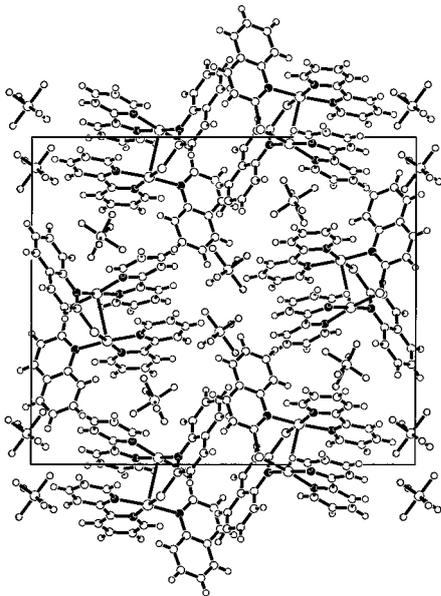
【 4 】



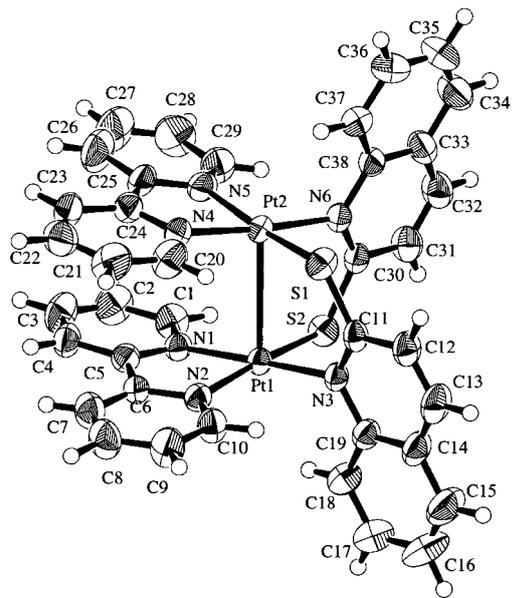
【 5 】



【 6 】



【 7 】



フロントページの続き

(51) Int.Cl. F I
G 0 1 N 31/00 (2006.01) G 0 1 N 31/00 V
G 0 1 N 31/22 (2006.01) G 0 1 N 31/22 1 2 1 B

(56) 参考文献 米国特許第 0 5 7 6 6 9 5 2 (U S , A)
特開平 0 1 - 2 2 1 4 8 4 (J P , A)
Chemistry Letters , 1 9 9 4 年 , pp.307-310
Inorg. Chem. , 1 9 8 8 年 , Vol.27 , pp.1979-1986

(58) 調査した分野 (Int.Cl. , D B 名)
C07D
CAplus(STN)
REGISTRY(STN)