

「柔軟な金属コアをもつ多核錯体におけるフォトルミネッセンス圧力応答」

兵庫県立大学大学院 物質理学研究科 小澤 芳樹

1 研究の背景と目的

紫外・可視光照射により発光する金属錯体は、有機 EL を初めとする発光デバイスや太陽電池などの光増感や光アンテナ材料として注目され、将来のエネルギー問題の解決への鍵を握る重要な技術開発に通じる可能性をもつ。この中で、銅あるいは銀一価の複数の金属イオンで構成される多核錯体は、互いに直接結合せずに集合した金属コアをもつ分子性化合物で(図 1)、固体状態で高い発光量子収率を示すものが多数存在する。発光の帰属は基底状態では非占有状態の、複数の金属の s, p 軌道が集合して形成した結合性のクラスター中心 (CC) 軌道に光励起により電子が入り、励起状態でクラスター骨格の変形を伴うエネルギーが安定化した 3 重項  $^3CC$  遷移状態が生じ、そこからの失活過程で可視部に強い発光を示すとされている。我々は先行研究において、発光性キューバン型銅(I)錯体  $[\text{Cu}_4\text{L}_4(\text{PPh}_3)_4]$  において結晶中の分子のクラスター骨格が温度による結晶のパッキング状態の微小な変化に応答して変形し、これに対応して発光エネルギー変化する相関を見出し (H. Kitagawa, Y. Ozawa, K. Toriumi, *Chem. Commun.* **2010**, 6302, 図 2), 発光性錯体の次の 2 点の特徴に注目した:

1. 金属コアの形や対称性で発光エネルギーが変化する(図 2)。
2. 錯体分子内部の金属コアは金属とハロゲンあるいはイオウとのイオン結合により柔軟に変形しやすい。

この結果を踏まえ、外場刺激により発光性多核錯体の分子構造を変形と、発光エネルギーの相関を解明することを目的として、本研究ではハロゲンおよびイオウ架橋  $d^{10}$  金属多核錯体結晶において、物理的な外場摂動、特に圧力に対して柔軟に変形する金属コアの構造と光励起-発光過程との相関を結晶化学的手法で解明することを目指した。具体的には:

1. 柔軟な多核金属錯体における発光挙動の圧力依存性の解明
  2. SPring-8 を利用した巨大分子性錯体の高圧結晶構造解析法の確立;
  3. 外場に応答する発光特性を制御した多核金属錯体の開発;
- を目的とした。

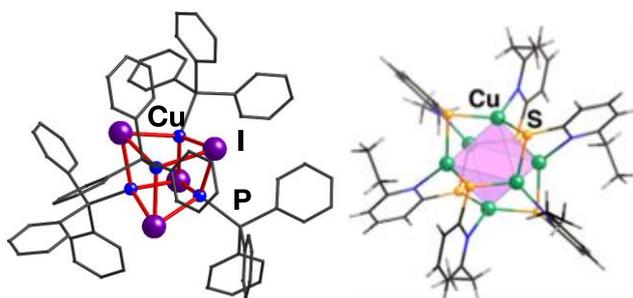


図 1. 発光性多核錯体  $[\text{Cu}_4\text{L}_4(\text{PPh}_3)_4]$  (左) と  $[\text{Cu}_6(\text{Et-pyt})_6]$  (右).

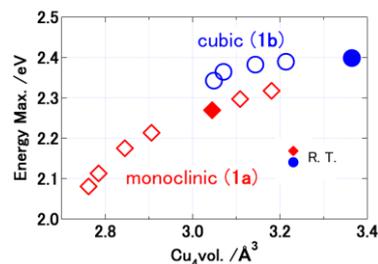


図 2.  $[\text{Cu}_4\text{L}_4(\text{PPh}_3)_4]$  結晶の  $\text{Cu}_4$  四面体体積 ( $\text{\AA}^3$ ) と発光エネルギー (eV) の相関。

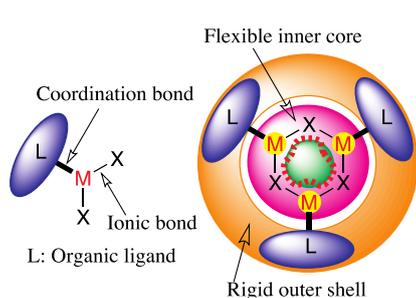


図 3. 堅い外殻有機配位子と、柔らかい内核金属クラスターからなる多核錯体分子のモデル

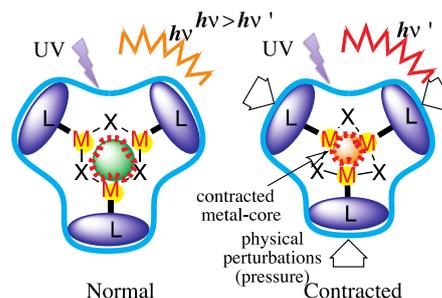


図 4. 外部からの力による内核の金属コアの圧縮と発光エネルギーの低下.

## 2 研究方法・研究内容

発光性多核金属錯体を合成・結晶化を行い、得られた粉末結晶試料をダイヤモンドアンビルセル(DAC)に封じて 10 GPa (約 10 万気圧)まで加圧した (図 5)。加圧下で発光スペクトルの計測と放射光 X 線結晶構造解析法を用いて、金属コアの形状変化と発光エネルギーの関係を明らかにした。対象化合物は、キューバン型ヨウ化銅(I)および銀四核錯体  $[M_4L_4\{P(p\text{-tol})_3\}_4]$  ( $M = Cu^I$  (1),  $Ag^I$  (2);  $P(p\text{-tol})_3 = \text{tris}(4\text{-methylphenyl})\text{phosphane}$ ) と paddle-wheel 型銅六核錯体  $[Cu_6(\text{Me-pyt})_6]$  ( $\text{Me-pyt}^- = 6\text{-methylpyridine-2-thiolate}$ ) (3) (図 1 参照) の結晶とした。

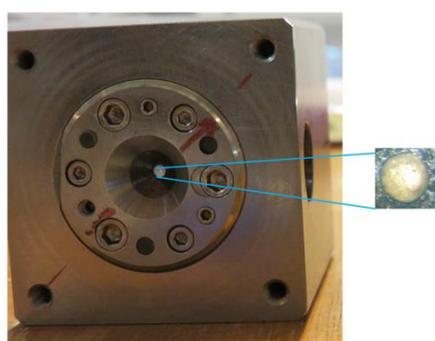


図 5. ダイヤモンドアンビルセル(50mm 角)とガスケット内部の試料(直径 0.25 mm)

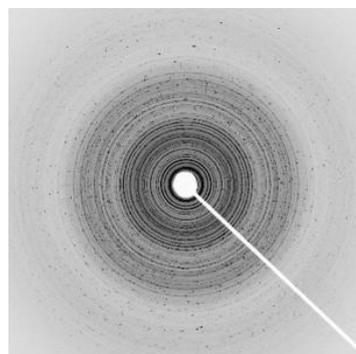


図 6. ガスケット内部の試料からの粉末 X 線回折像 (SPring-8 BL10XU)

表 1. 化合物 2 三方晶系結晶試料の発光の圧力変化

圧力 / GPa	0.5	1.5	2.5	3.6	5.0	5.8
試料発光色						

圧力下の発光スペクトルは、ダイヤモンドアンビルセルの上部より紫外光を照射し、ガスケット内部の試料からの発光を顕微鏡を用いて集光したのち CCD スペクトロメータで測定した。化合物 2 の圧力下での発光写真を表 1 に示す。粉末 X 線回折強度 (図 6) より、リートベルト法により、結晶構造解析と精密化を行った。

### 3 研究成果

化合物 **1**, **2** の三方晶結晶は空隙(void)を含む結晶構造を持つ。これまで空隙を含む結晶構造の高圧下での結晶構造解析の研究報告はなく、本研究は初めての例である。

空隙に結晶溶媒としてエーテルを含むものは、キュバン型錯体と同様に加圧に伴い発光エネルギーは低下するが、減圧過程では加圧過程と異なる変化をたどるヒステリシスを示した (図 7)。初めから結晶溶媒を含まない結晶試料の場合は、ヒステリシスを示さない。したがって、この現象は加圧過程で約 5 GPa 以上の領域では、圧力により溶媒分子が系外に放出される。減圧過程では抜けた溶媒分子が結晶格子に戻らず、構造をた持ったまま溶媒分子の存在した部分は何もない (void) 状態になるため、圧力に対する分子の変形応答性が溶媒の存在する場合と異なると考えられる。

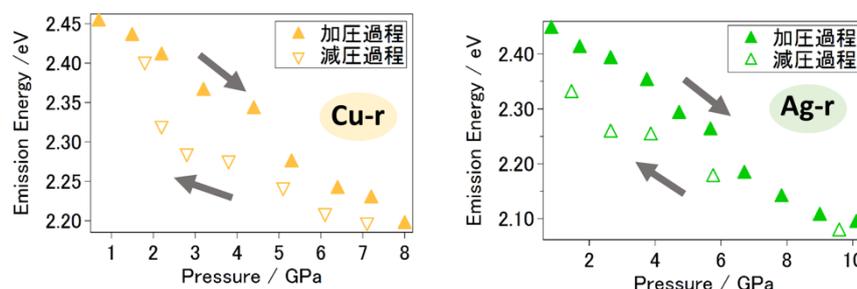


図 7 **1**(左)と **2**(右)の発光極大エネルギーの圧力依存性(加圧および減圧過程)

結晶溶媒を含まない  $[\text{Ag}_4\text{L}_4\{\text{P}(p\text{-tol})_3\}_4]$  (**2**) の場合の圧力による分子構造変化を図 8 に示す。分子の中心にあるキュバン型  $\text{Ag}_4\text{L}_4$  骨格は  $\text{Ag}-\text{I}$  結合がイオン結合性であることから、結合方位 (結合角) の変化の許容性が大きく、外側の硬いホスフィン分子に力が加えられると、直接配位結合している  $\text{Ag}$  が内側に押し込まれ、逆に  $\text{I}$  は外側に押し出されるようにして  $\text{Ag}_4\text{L}_4$  骨格が変形すると予想された。今回の場合は  $\text{Ag}_4\text{L}_4$  骨格の 1 つの  $\text{I}$  ( $\text{I1}$ ) の近くに void が存在するため、結晶構造の圧力応答は分子同士の接触のない void の収縮が大きな変化として現れる。分子は void を押しつぶすように移動した。その結果、隣接する分子のホスフィン配位子同士の接触により、 $\text{Ag}$  原子は予想とは逆に外に押し出され、 $\text{Ag}_4$  金属コアサイズのは加圧により増加した (図 10)。

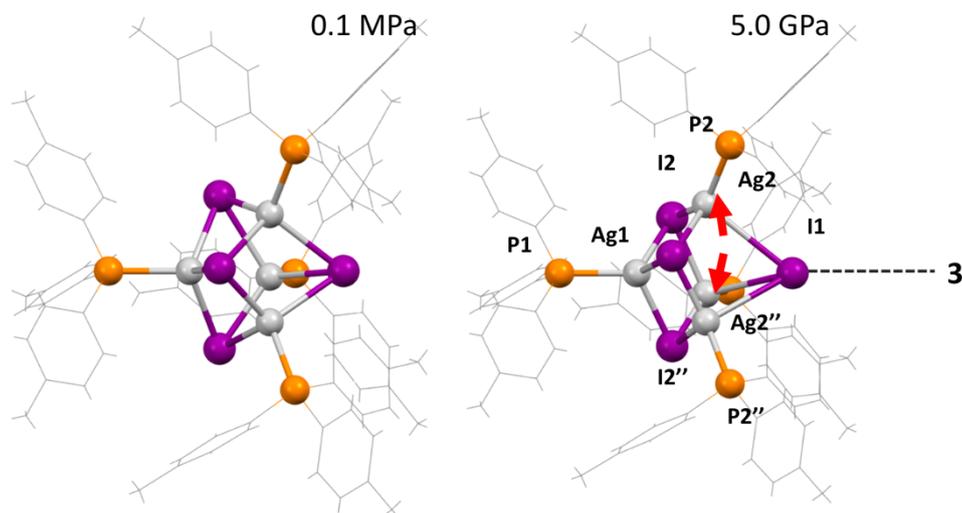


図 8. 常圧時(左)と加圧時(右)の分子構造の比較  
(右図の矢印は加圧に伴う銀原子  $\text{Ag}_2$  の移動方向を示す。)

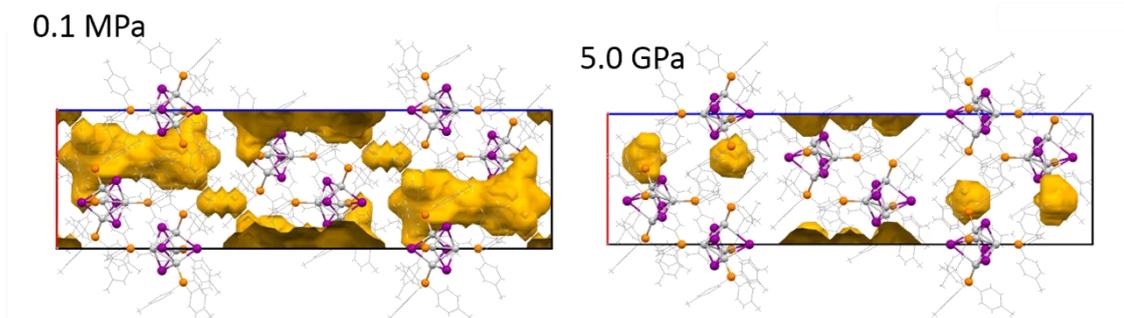


図9. 加圧による単位胞中の空隙 (void, 黄色の包接面であらわす)の減少

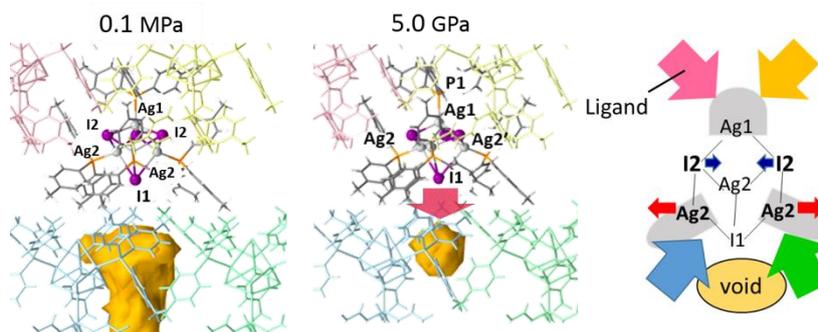


図10. 加圧による分子構造の変化

左：常圧 (0.1MPa)；中央：5 GPa；右：隣接分子との接触による分子変形の模式図

このような、準静水圧による等方的な圧力刺激に対する異方的な分子変形応答性は珍しい現象であり、結晶格子に空隙を内包する結晶構造においてのみ見られると考えられる。今後さらに空隙が完全に消失する 5 GPa 以上の圧力領域での構造変化と発光挙動の相関の解明を目指して研究を進める予定である。

上記に報告した本研究の成果の一部は、学会発表 (永橋, 小澤, 西山, 清岡, 赤浜, 阿部, 日本結晶学会 2016 年会) および、兵庫県立大学大学院 永橋 歩美 氏の修士論文(2017) に成果としてまとめられている。

#### 4 生活や産業への貢献および波及効果

圧力によって発光エネルギーが可逆的に変化する化合物は、圧力センサーとして応用が可能である。またこれらの錯体分子は、物理的な圧力によらずとも、周りの分子とのコンタクトによる、微小な分子変形によっても発光挙動が変化する。本研究において用いた空隙(void)を持つ結晶では空隙に小さな溶媒分子が取り込まれた状態では、溶媒がない場合と比較して、発光の圧力応答性が異なる。溶媒分子は化合物の固体試料に直接取り込むことができ、大気中の揮発性化合物 (VOC : Volatile Organic Compounds) に対する応答性を示せば、これらの大気汚染物質のセンサーへの応用の可能性も考えられる。

最後に本研究に助成金を賜りました公益財団法人ひょうご科学技術財団に深く感謝申し上げます。