

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年 5月31日現在

機関番号：24506

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2009～2011

課題番号：21550065

研究課題名（和文）10属一価遷移金属多核錯体の構造と発光特性に関する結晶化学研究

研究課題名（英文）Studies on Crystal Structures and Photophysical properties of Luminescent Multi-nuclear d10-metal Complexes.

研究代表者

小澤 芳樹 (OZAWA YOSHIKI)

兵庫県立大学・大学院物質理学研究科・准教授

研究者番号：40204200

研究成果の概要（和文）：ヨウ素あるいはイオウ架橋の発光性多核銅および銀錯体の合成と、結晶状態での発光挙動の温度及び圧力依存性について研究を行った。ハロゲン化銅四核錯体において、低温で発光色が変化するルミネッセンスサーモクロミズム現象について、結晶中における多核金属コアが温度により変形することと相関があることを明らかにした。このことは金属錯体の分子性結晶が、固体の温度、圧力などの外場によって結晶構造の微小変化を引き起こし、発光エネルギーの変化として応答することが可能であることを示した。

研究成果の概要（英文）：Syntheses and photophysical properties of halogen- or sulfur-bridged multinuclear metal complexes have been studied. Photoluminescence thermochromism is found for the tetranuclear copper(I) iodide triphenylphosphine complex. The single crystal emits green-yellow color under UV illumination at 300 K, which turns orange at 78 K. Multi-temperature X-ray structure analyses demonstrate that the photoemission energy shifts are correlated with a deformation of four-metal core. This phenomenon suggests that the emission properties of these complexes can respond to outer environments in the crystalline- or solid-states.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	2,800,000	840,000	3,640,000
2010年度	600,000	180,000	780,000
2011年度	500,000	150,000	650,000
年度			
年度			
総計	3,900,000	1,170,000	5,070,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：無機化学

キーワード：銅錯体、銀錯体、多核金属錯体、フォトルミネッセンス、光励起構造、量子計算、サーモクロミズム

1. 研究開始当初の背景

紫外・可視光の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増感材料として注目されており、地球温暖化や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と考えられる。この中で、銅あるいは銀一価イオンを含む多核錯体の中には、紫外光照射により可視光域に高い発光量子効率で強い発光を示す化合物が報告されている（図1）。発光過程の帰属は、複数の金属原子が集合し

て形成される多核金属クラスター中心(CC)の遷移状態が関与すると予測されている。金属は d^{10} 電子配置を持つため、基底状態では金属原子同士は直接結合していない。一方、紫外光吸収に伴う CC 遷移によりもたらされる光励起状態では、金属原子間の結合性軌道に電子が入る。金属原子間の結合性相互作用によりクラスター骨格が収縮し、軌道の安定化とエネルギー準位の低下が起こり、そこから生じる発光は、大きなストークスシフトを伴って説明できる。このメカニズムは量子計算などの研究も含め検証され、ほぼ確立されている。同様な発光を示す化合物は多数報告されており、化合物における架橋原子と配位子の組み合わせにより、その発光色は大きく変化し、温度や結晶状態によっても変わる。しかしながら、これまで構造と発光挙動に関する系統的な研究はほとんど行われていなかった。そこで結晶構造を詳細に検討し、結晶化学的なアプローチによって発光特性と構造との相関が解明できると考え、本研究の着想に至った。

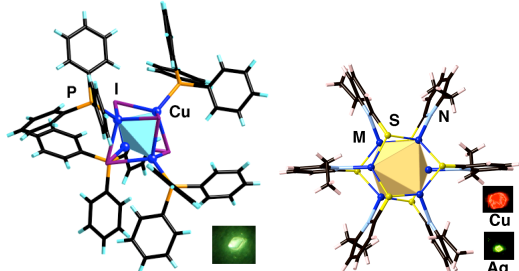


図 1. 本研究で注目した発光性金属錯体と発光色 (左: 銅四核錯体: 右: 銅/銀六核錯体)

2. 研究の目的

研究の背景でも述べたように、発光性金属錯体の構造と発光挙動の具体的な相関関係については、その知見が確立されていない。そこで、結晶化学的な見地から錯体の発光エネルギーが結晶構造の変化によってどのように影響を受けるかに興味を持ち、以下の点に注目して構造と発光特性の相関の解明を研究目的とした。

- (1) 発光性金属錯体の結晶中での分子構造と発光エネルギーの温度依存性
- (2) 多形結晶の構造と発光挙動の相関
- (3) 結晶構造の圧力依存性と発光挙動の相関

3. 研究の方法

d^{10} 電子配置をもつ銅、銀、金の一価イオンをハロゲン原子あるいはイオウ原子で架橋することにより、中心に多核金属コアをもつ金属錯体化合物を研究対象とした。具体的には以下の項目について研究を実行した。

- (1) 化合物の結晶構造と、その温度や圧力、架橋原子や配位子による構造の変化の解析。
- (2) 単結晶の発光スペクトルの温度、圧力に対する変化測定し、結晶構造との相関関係の解明。
- (3) 量子化学計算による構造変化に対する電子的な影響の評価。

4. 研究成果

本研究で注目した多核金属錯体は、複数の金属原子の間に金属結合等の直接相互作用がなく、ハロゲン原子や、硫黄原子が架橋する事によって互いに近い距離に配置されて、発光挙動に関与する「多核金属コア」を形成している。この金属コアの周りは、主に窒素原子を含む有機配位子によって取り囲まれ、中性の分子となっている。分子の中心部分(内核)は、金属-ハロゲン/イオウの骨格からなり、イオン性の結合による結合角度に許容性があり、柔軟に変形できる可能性がある。一方分子の外側(外殻)部分の、配位結合および共有結合をもつ有機配位子は変形しないので、固体状態では隣の分子同士の接触や、圧力等の外場からの力をそのまま内核の金属コアに伝える事により、全体として分子が変形する事が明らかになった。この分子の変形は、発光挙動に直接影響を与える事を明らかにした。残念ながら、量子化学計算により発光スペクトルの変化を予測するには、構造変化が非常に小さく、個々の原子の動きが電子状態に及ぼす影響を定量的に見積もことは困難であった。これまでに得られた具体的な研究成果の一部を以下に示す。

- (1) 温度により柔軟に変形するキューバン型銅四核錯体の結晶構造と発光挙動

トリフェニルホスフィン(PPh_3)を配位子とするハロゲン化銅四核錯体 $[Cu_4I_4(PPh_3)_4]$ は、分子の中心に4つの一価の銅イオンおよび4つのヨウ化物イオンが交互に結合し、 Cu_4I_4 の立方体型(キューバン型)骨格をもつ。その外側に立体的にかさ高いホスフィン分子が張り出した構造をもつ中性分子である。(図1左) この化合物は室温(296 K)固体状態で紫外光(365 nm)を照射すると青緑～黄緑色の強い発光(フォトルミネッセンス)を示す。単結晶の構造と発光挙動の特徴を以下に示す。

- ① 2種類の異なる結晶構造(多形結晶)が存在し、一方は黄緑色、他方は青緑色に発光する。
- ② 結晶を冷却していくと黄緑色の発光色の結晶の発光極大波長は長波長にシフトし、

液体窒素温度付近(78 K)では、橙色に発光するルミネッセンスサーモクロミズム現象を起こす。(図2上)

- ③ 青緑色に発光する結晶は温度低下によっても発光極大の長波長シフトは少なく、低温でも発光色はほとんど変わらない。

この現象を解明するために、結晶構造の温度変化を詳細に検討した。

分子中の4つの銅原子およびヨウ素原子が交互に結合してできる Cu_4I_4 骨格は、結晶の温度の低下とともに、4つのCu原子が互いに近づくように内側に、I原子は逆に外側にずれるように変形することがわかった。4つのCu原子が作る Cu_4 四面体の大きさ(体積)を発光エネルギーに対してプロットすると、 Cu_4 体積の減少に伴って発光エネルギーが低下する相関関係がある事が明らかになった。この化合物の2種類の多形間での発光色の違いも、 Cu_4 体積の差として説明できた。 Cu_4I_4 骨格が温度によって変形する主な原因は、次のとおりである。

- ① Cu—I 結合がイオン結合性で結合角に柔軟性を持つために変形しやすい
- ② 結晶中での分子同士がパッキングで配列する際に、互いに接触する外側の有機物配位子は、共有結合性によりほとんど変形しない。
- ③ 温度や分子の配列のちがいにより、外殻の「堅い」分子同士の接触による力が、配位結合を通して内核の「柔らかい」金属コアに伝えられる。

以上の結果から、この金属錯体は、外場の影響を堅い外殻が直接の柔らかい内核に伝え、内核の金属コアが関わる発光挙動の変化として敏感に応答していることが明らかになった。

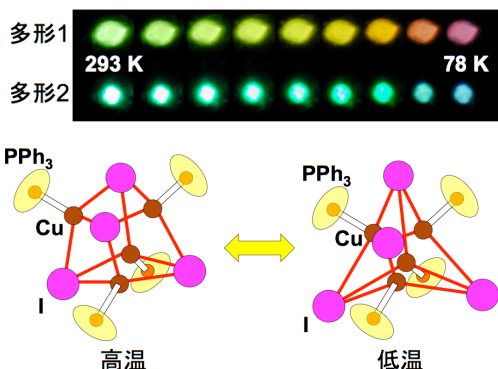


図2. $[\text{Cu}_4\text{I}_4(\text{PPh}_3)_4]$ の発光色の温度変化(上)と分子骨格の変形モデル(下)。

この結果をふまえて更に研究を進展させた。単結晶に圧力を加えたときの発光挙動と構造の変化についても検討した。ダイヤモンド

ドアンビルセル(DAC)で結晶を封入して、10 GPa までの静水圧を加えると、紫外線照射時の発光エネルギーが加圧とともに低下し、発光色は青緑色から赤橙色に変化した。(図3)放射光を用いた高压下での粉末構造解析により、圧力によっても、分子の内核の Cu_4I_4 骨格が、 Cu_4 体積を縮小する方向で変形することをとらえた。

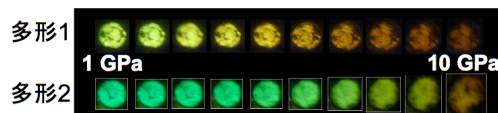


図3. 圧力による金属錯体粉末結晶の発光色の变化

これらの研究成果は、フォトルミネッセンスを示す分子性の金属錯体が、外場の影響に対し、発光色の变化として敏感な応答性を有していることを明らかにしており、これら一連の化合物が温度や圧力のセンサー、また発光エネルギーを制御したデバイスとしての応用も充分可能と考えられる。

研究結果の全体は、北川白馬氏の平成21年度修士論文(兵庫県立大, 2010)としてまとめられ、前半部分は学術雑誌(雑誌論文③)として発表された。

(2) 金(I)-銀(I)および金(I)-銅(I)混合金属六核錯体の構造と発光特性の相関

一価のCuあるいはAgイオンをピリジンチオレート誘導体(*R*-pyt)配位子で架橋した六核金属錯体 $[\text{M}_6(\text{R-pyt})_6]$ ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Ag}$) (図1右)は固体状態で紫外光照射により赤橙色あるいは緑色の強い発光を示す。この錯体とハロゲン化金(I)とを反応させることにより、一価の金を導入した新たな発光中心金属コアを持つ六核錯体を合成した。得られた錯体は4つ銅あるいは銀原子と2つの金原子が八面体型に配置された金属コアをもち金属原子は4つの配位子と2つのハロゲン原子によって架橋されている。(図4)化合物は固体状態で、紫外線照射時に橙色に発光する。

この錯体の中心金属コアは、6つのハロゲンあるいはイオウ原子のみで架橋されており、非常に柔軟な構造を持つ。Cu-Auの組み合わせでは、架橋ハロゲン原子がCl, Br, Iとイオン半径が大きくなるにつれて、八面体の体対角頂点に位置するAu原子同士が近づき、中央の Cu_4 平面が拡大する変形する。それに対応して発光エネルギーが減少する傾向がみられた。発光エネルギーの変化は、主にAu原子同士の接近による励起状態の安定化が影響していると考えられる。一方 Ag-Auの組み合わせでは、ハロゲンの種類による金属コアの変形は起こらず、発光エネルギーへの影響がほとんど見られないことが明らか

になった。

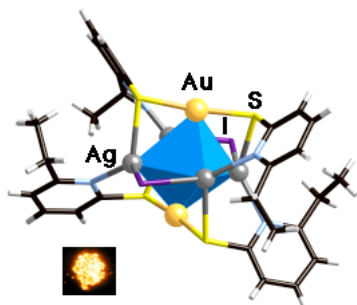


図 4. $[\text{Ag}_4\text{Au}_2(\text{Et-pyt})_4]_2$ の構造と発光色 (2 つの Au は黄色の球で表される八面体の体対角頂点にある)

金を導入した多核錯体では、金原子同士の直接相互作用 (aurophilicity) による低エネルギーの発光が見られる。この性質と銀、銅原子やハロゲン原子の組み合わせによる多核錯体の構築により発光色の調節が可能になると考えられる。

なお研究成果は主に藤岡裕子氏の平成 22 年度修士論文(兵庫県立大, 2011)としてまとめられている。

(3) 銅-銀混合金属多核錯体の結晶構造と発光挙動の相関:

六核 Cu 錯体 $[\text{Cu}_6(\text{Et-pyt})_6]$ は、代表者らのこれまでの研究により、単結晶中で光照射に伴い、中心金属コアが短縮する様子が観測されている。一方 Ag の錯体では、この傾向があまり見られない。励起状態の Cu 錯体と Ag 錯体との間にどのような差があるのかに注目し、混合金属錯体の合成を試みた。結晶構造解析と、発光スペクトルの測定その結果、出発原料の金属原子の存在比に従って、ほぼ任意の金属の数の比で六核錯体が生成することが明らかになった。本研究の成果を以下に示す。

- ① 銅と銀の存在比が $\text{Cu}:\text{Ag} = 0:6 \sim 6:0$ までの全ての整数比を持つ 6 核錯体分子が生成していることが質量分析計による測定で検出できた。
- ② 生成した分子は結晶中では出発原料の金属原子の比に対応して分布し、任意の非整数比の金属原子の組成をもつ単結晶が得られた。
- ③ 得られた結晶の発光スペクトルは金属の混合比に応じてほぼ連続的に変化した。(図 5)
- ④ 金属原子の混合比に応じて分子の中心金属コアの大きさが変化し、それが結晶全体のパッキングに影響し、結晶構造や相転移の振る舞いに変化する。

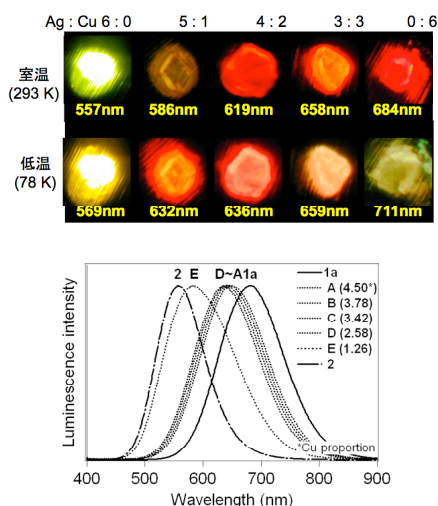


図 5. 混合金属錯体の単結晶の発光 (上) と発光スペクトル (下) (1a は Cu_6 , 2 は Ag_6 , A-D は分子の 6 個の金属原子のうち Cu 原子が占める数を表す)

上記の研究成果により Cu/Ag 混合金属錯体を通常の溶液中の合成により容易に生成でき、発光色を連続的に変化させることが可能となった。このことは必要な発光色/エネルギーをもつ機能性物質の開発に役立つと考えられる。

なおこの研究結果の大部分は今川理恵氏の平成 23 年度修士論文(兵庫県立大, 2012)としてまとめられている。

5. 主な発表論文等

(研究代表者, 研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 6 件)

- ① Tabatabaee, M.; Tahriri, M.; Tahriri, M.; Ozawa, Y.; Neumüller, B.; Fujioka, H.; Toriumi, K., Preparation, crystal structures, spectroscopic and thermal analyses of two co-crystals of $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{M}(\text{dipic})_2]$ and $(\text{atrH})_2[\text{M}(\text{dipic})_2]$ ($\text{M} = \text{Zn}, \text{Ni}$, dipic = dipicolinate; atr = 3-amino-1H-1,2,4-triazole) with isostructural crystal systems. *Polyhedron* **2012**, *33*, 336-340. DOI: 10.1016/j.poly.2011.11.056 査読あり。
- ② Konaka, S.; Ozawa, Y.; Shonaka, T.; Watanabe, S.; Yagasaki, A., $[\text{H}_x\text{TeV}_9\text{O}_{28}]^{(5-x)-}$ ($x = 1$ and 2): Vanadotellurates with Decavanadate Structure. *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 6183-6188. DOI: 10.1021/ic200438p, 査読あり。
- ③ Kitagawa, H.; Ozawa, Y.; Toriumi, K., Flexibility of cubane-like Cu_4L_4 framework: temperature dependence of molecular structure and luminescence thermochromism of $[\text{Cu}_4\text{L}_4(\text{PPh}_3)_4]$ in two polymorphic

- crystalline states. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 6302-6304. DOI: 10.1039/c0cc01434f, 査読あり.
- ④ Matsumoto, M.; Ozawa, Y.; Yagasaki, A., Reversible dimerization of decaniobate. *Polyhedron* **2010**, *29*, 2196-2201. DOI: 10.1016/j.poly.2010.04.016, 査読あり.
- ⑤ Hoshino, M.; Uekusa, H.; Ishii, S.; Otsuka, T.; Kaizu, Y.; Ozawa, Y.; Toriumi, K., Polymorphic Crystal Approach to Changing the Emission of [AuCl(PPh₃)₂], Analyzed by Direct Observation of the Photoexcited Structures by X-ray Photocrystallography. *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 7257-7265. DOI: 10.1021/ic901261u, 査読あり.
- ⑥ Sheu, C.-F.; Chen, K.; Chen, S.-M.; Wen, Y.-S.; Lee, G.-H.; Chen, J.-M.; Lee, J.-F.; Cheng, B.-M.; Sheu, H.-S.; Yasuda, N.; Ozawa, Y.; Toriumi, K.; Wang, Y., Structure and Electronic Configuration of an Iron(II) Complex in a LIESST State: A Pump and Probe Method. *Chem. Eur. J.*, **2009**, *15* (10), 2384-2393. DOI: 10.1002/chem.200802279, 査読あり.
- [学会発表] (計 32 件)
- ① 増永 あずさ, 小澤 芳樹, 安田 伸広, 鳥海 幸四郎, “2-キノリンチオールを配位子とする六核銀(I)および銅(I)錯体の構造と発光挙動”, 日本化学会第 92 春季年会, 1-PB-106, (慶應大学, 2012/03/25).
- ② 山崎 祥太, 小澤 芳樹, 鳥海 幸四郎, “3-ピコリンを配位子とするキュバン型ヨウ化銅(I)四核錯体の多形結晶の構造と発光特性の温度依存性”, 日本化学会第 92 春季年会, 2-PA-272, (慶應大学, 2012/03/26).
- ③ 小澤 芳樹, 今川 理恵, 安田 伸広, 鳥海 幸四郎, “発光性銅(I)ピリジンチオラト多核錯体の極微小単結晶構造解析”, 日本結晶学会 2011 年会, PB-09, (北海道大学学術交流会館, 2011/11/24).
- ④ 藤岡 裕子, 小澤 芳樹, 安田 伸広, 鳥海 幸四郎, “発光性金(I)-銅(I)および金(I)-銀(I)六核混合金属錯体の合成と構造”, 錯体化学会第 61 回討論会, 2Ab-06, (岡山理科大学, 2011/09/18).
- ⑤ 山本 和矢, 小澤 芳樹, 鳥海 幸四郎, “発光性ハロゲン化銅(I)ポリマー錯体 [Cu₂I₂(PPh₃)₂(pz)]_∞ の多形結晶とメカノクロミズム”, 錯体化学会第 61 回討論会, 1PB-12, (岡山理科大学, 2011/09/17).
- ⑥ Ozawa Yoshiki, Ishida Toru, Toriumi Koshiro, “Photoexcited state crystallography of luminescent hexanuclear d¹⁰ metal complexes”, XXI Congress and General Assembly of the International Union of Crystallography, MS-80, (Palacio Municipal de Congresos, Madrid, Spain, 2011/08/28).
- ⑦ 小澤 芳樹, 北川 白馬, 今川 理恵, 上田 紘平, 鳥海 幸四郎, “結晶中で柔軟に変形する発光性 d¹⁰ 金属多核錯体の構造と物性”, 日本化学会第 91 春季年会, 2G6-50, (神奈川県横浜キャンパス, 2011/03/27.)
- ⑧ Ozawa Yoshiki; Ishida, Toru; Toriumi, Koshiro; “Direct observation of photo-excited state geometrical change of copper(I) hexanuclear complex by crystallographic studies under photo-illumination.”, The 2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, (Honolulu, Hawaii, U.S., 2010/12/18).
- ⑨ Kitagawa Hakuba, Ozawa Yoshiki, Akahama Yuichi, Kawamura Haruki, Toriumi Koshiro, “Flexible cubane-like framework in crystalline state: structure and luminescent properties of [Cu₄I₄(PPh₃)₄]”, The 2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, (Honolulu, Hawaii, U.S., 2010/12/18).
- ⑩ 今川 理恵, 小澤 芳樹, 鳥海 幸四郎, “銀(I)銅(I)混合金属六核錯体の合成, 結晶構造および発光特性”, 日本結晶学会 2010 年会, OB-I-01, (大阪大学, 2010/12/03).
- ⑪ 上田 紘平, 小澤 芳樹, 鳥海 幸四郎, “結晶中で柔軟に変形する銀(I)六核錯体の構造と発光挙動”, 日本結晶学会 2010 年会, OB-I-02, (大阪大学, 2010/12/04).
- ⑫ Ozawa Yoshiki, Ishida Toru, Kimura Kimihiro, Toriumi Koshiro, “Single crystal structure analyses of photo-excited states of photoluminescent hexanuclear d¹⁰ metal complexes”, Conference of the Asian Crystallographic Association 2010, MS08-P08, (BEXCO, Busan, South Korea, 2010/11/01).
- ⑬ Fujioka Hiroko, Ozawa Yoshiki, Toriumi Koshiro, “Syntheses, structures and photoluminescence properties of hexanuclear gold(I)-silver(I) mixed metal complexes”, Conference of the Asian Crystallographic Association 2010, MS02-P06, (BEXCO, Busan, South Korea, 2010/11/01).
- ⑭ Kitagawa Hakuba, Ozawa Yoshiki, Akahama Yuichi, Kawamura Haruki, Toriumi Koshiro, “Structural change and luminescent properties of [Cu₄I₄(PPh₃)₄] under high pressure”, 第 60 回錯体化学討論会 / 60CCCO, 1P1-58, (Osaka, 2010/09/27).
- ⑮ 山本 和矢, 小澤 芳樹, 鳥海 幸四郎, “メカノクロミズムを示す発光性ハロゲン化銀(I)ポリマー錯体”, 第 60 回錯体化学討論会 / 60CCCO, 1PB-13, (Osaka, 2010/09/27).
- ⑯ 今川 理恵, 小澤 芳樹, 鳥海 幸四郎, “銀(I)銅(I)混合金属六核錯体の合成, 構造 お

よび発光特性”，日本化学会第 90 春季年会，3PA-118, (近畿大学, 2010/03/28).

- ⑰ 藤岡 裕子, 小澤 芳樹, 鳥海 幸四郎, “エチルピリジンチオラト銀(I)金(I)混合金属錯体 $[Ag_4Au_2(epy)_4Cl_2]$ の合成と結晶構造”, 日本結晶学会 2009 年会, PB-10, (関西学院大学, 2009/12/05).
- ⑱ 北川 白馬, 小澤 芳樹, 川村 春樹, 赤浜 裕一, 鳥海 幸四郎, “結晶中で柔軟に変形するキューバン型銅(I)錯体 $[Cu_4I_4(PPh_3)_4]$ の構造と発光挙動”, 日本結晶学会 2009 年会, PB-11, (関西学院大学, 2009/12/05).
- ⑲ 北川 白馬, 小澤 芳樹, 川村 春樹, 鳥海 幸四郎, “キューバン型銅(I)錯体 $[Cu_4I_4(PPh_3)_4]$ の多形結晶の高圧下での発光特性”, 第 59 回錯体化学討論会, 1Ba-05, (長崎大学, 2009/09/25).

[その他]

ホームページ

http://www.sci.u-hyogo.ac.jp/material/cryst_struct/index-j.html

6. 研究組織

(1) 研究代表者

小澤 芳樹 (OZAWA YOSHIKI)

兵庫県立大学・大学院物質理学研究科・准教授

研究者番号：20404200

(2) 研究協力者について

本研究では、多くの共同研究者の先生がた、兵庫県立大学の大学院、学部学生の方々の協力により遂行することができた。所属研究室の兵庫県立大学 鳥海 幸四郎 教授，ならびに満身 稔 助教には常々多大な協力と助言を頂いた。研究室所属学生の石田通，北川白馬，藤岡裕子，今川理恵，山本和矢，上田紘平，川崎雅也，豊村恵悟，増永あずさ，山崎祥太の各氏には実際の研究実験を遂行していただいた。大型放射光実験施設 SPring-8 を利用した X 線回折実験では，財団法人高輝度光科学研究センター(JASRI)の安田伸広，杉本邦久 研究員には放射光実験で多大な協力を頂いた。これらの方々に深謝する。

以上