

分子センシング機能をもつ液体金(I)錯体のフォトルミネッセンス

(茨城大院・理工¹, 原子力機構²)○榛葉 祐介^{1,2}, 青柳 登², 下条 晃司郎², 泉岡 明¹, 長縄 弘親²

【はじめに】有機 EL 素子におけるリン光材料研究の発展が著しいなか、フォトルミネッセンス (PL) 材料に関しても近年新しい動向が見受けられる。とりわけ銅(I)、銀(I)、金(I)といった閉殻構造を有する d^{10} 遷移金属錯体の発光が注目を浴びている。 d^{10} - d^{10} 金属原子間に働く引力的相互作用を取り込んだ分子設計で新規な発光特性を有する超分子錯体の合成と機能を探求するのが主なテーマである。低い配位数の金(I)錯体は相対論効果に起因する金原子間相互作用が強く、長寿命かつ強い発光を示し、多様な構造をもつ。報告されている金(I)錯体の多くは室温で固体、有機溶媒に難溶である。そのため、室温で液体状態の金(I)錯体の発光挙動と構造の関係は、未開拓な研究領域であるうえ、液体であるためより複雑な自己集合構造をもつと考えられ、それを利用した新たな発光色の調整法が可能になると考えられる。このことに注目し、本研究では錯体を室温で液体にするために機能性イオン液体を合成し、金(I)錯体を高濃度で溶解することを目的とした。イオン液体はカチオンとアニオンのみで構成され、室温付近でも液体となる塩であり、不揮発性、不燃性、熱安定性などの物性を有する物質群で、特にイオンの組み合わせによって物性を調製できるという点が魅力的である。したがってアニオンを金属への配位子とし、カチオンに親・疎水性を持たせ、それらの組み合わせで両方の物性を備えた低融点のイオン液体を設計することができる。具体的には、金(I)イオンに対する錯形成能の高いアニオンを有する機能性イオン液体を用いて、室温で液体のジチオシアナト金(I)錯体 $[\text{C}_n\text{mim}][\text{Au}(\text{SCN})_2]$ ($n=2, 4, 6$) を合成し (Figure 1)、その発光特性および、有機溶媒中における発光特性について分光学的に検討した。

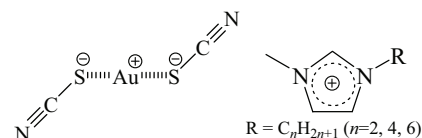
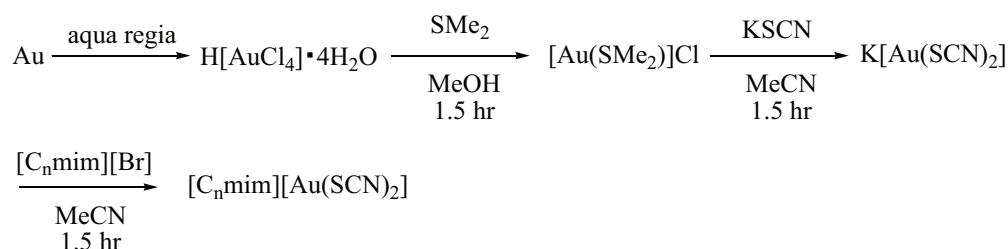


Figure 1. 液体金(I)錯体：
 $[\text{C}_n\text{mim}][\text{Au}(\text{SCN})_2]$ ($n=2, 4, 6$).

【実験】Scheme 1 のように、金を王水に溶かし調整した $\text{HAuCl}_4 \cdot \text{MeOH}$ 溶液に、 SMe_2 を滴下し金(I)錯体 $\text{Au}(\text{SMe}_2)\text{Cl}$ を得た。この錯体をアセトニトリルに溶解させ、 KSCN を加えることでジチオシアナト金(I)錯体 $\text{K}[\text{Au}(\text{SCN})_2]$ を得た。そして機能性イオン液体 $[\text{C}_n\text{mim}]\text{Br}$ ($n=2, 4, 6$) と複分解反応させることで、カチオンのアルキル鎖長が異なる液体金(I)錯体 $[\text{C}_n\text{mim}][\text{Au}(\text{SCN})_2]$ ($n=2, 4, 6$) を得た。また、有機溶媒中における発光特性を調べるために、1000, 500, 250, 100, 50, 25, 10, 5, 0.1 mM の $[\text{C}_2\text{mim}][\text{Au}(\text{SCN})_2]$ アセトニトリル溶液を計 9 つ調製した。液体金(I)錯体と試料の励起および発光スペクトルは、分光蛍光光度計によって室温と 77 K 条件下で測定した。



Scheme 1. 液体金(I)錯体の合成.

【結果と考察】

液体金(I)錯体の励起および発光スペクトル測定の結果から室温ではイミダゾリウムカチオンが青白く蛍光を発し、ガラス状に急冷した 77 K では橙色のりん光を示すことが明らかになった(Figure 2)。カチオンのアルキル鎖を長くすることで蛍光強度は増加し、りん光強度は減少した。このことから、カチオン種や温度変化に付随した固液相転移によって、発光特性を制御できることがわかる。イオン液体中におけるキャビティの大きさの変化が金錯体の自己集合の起こりやすさに影響をおよぼした結果このような特性が観測されると考えられる。合成した液体金(I)錯体の中で、りん光強度が強い[C₄mim][Au(SCN)₂]のエネルギーギャップは 11517 cm⁻¹ と一番小さく、りん光強度が弱い[C₆mim][Au(SCN)₂]のエネルギーギャップは 11943 cm⁻¹ で一番大きいことがわかった。

また、合成した錯体をアセトニトリル、アセトン、ジクロロメタンなどの有機溶媒や配位能の低いイオン液体[C₄mim][Tf₂N]に液体金(I)錯体を少量滴下し溶解させ、77 K で紫外線照射することで、溶媒がない場合橙色であるりん光色が、溶媒中では緑や青色などに变化したことから、合成した液体金(I)錯体は、溶媒によって発光色が変化するソルボルミネッセンス特性を有することがわかった。溶媒分子の極性や構造が発光色に影響するとみられ、金原子間相互作用により構築された金(I)錯体オリゴマー内に溶媒分子が入り込み発光バンドに変化が起ると考えられる。こうした HOMO-LUMO エネルギーギャップはアセトニトリル中で濃度を変化させることでも変化する(Figure 3)。濃度の減少に伴いストークスシフトが大きくなる傾向があり、検出限界付近の 0.1 mM になると 13300 cm⁻¹ 程度に収束した。濃度駆動での凝集反応を起こすことから、高濃度では、金(I)錯体は二量体以上の複核錯体構造を有しており、低濃度ではエネルギーギャップが大きい金(I)錯体の二量体構造を形成すると考えられる。

【参考文献】

(1)坪村太郎, 佃俊明, 松本健司, *Bull. Jpn. Soc. Coord. Chem.* **2008**, 52, 29-42. (2) Omary, M. A. *et al. J. Phys. Chem. C* **2007**, 111, 10689. (3) Elder, R. C. *et al. J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 12-13. (4) Saito, G. *et al. J. Mater. Chem.* **2006**, 16, 724. (5)(a)青柳登, 化学工業, **2009**, 60, 8, 47-52.(b)青柳登, 下条晃司郎, 長縄弘親, 特願 2009-116985.

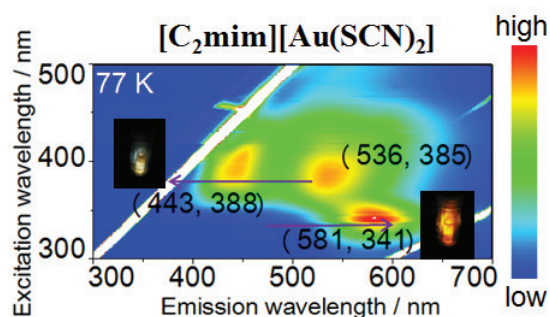


Figure 2. [C₂mim][Au(SCN)₂]の 77 K における三次元スペクトル.

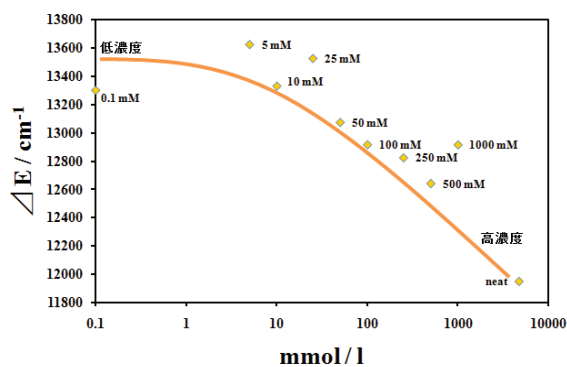


Figure 3. アセトニトリルに溶解し、77 K 凍結後の[C₂mim][Au(SCN)₂]の発光準位のエネルギーギャップの濃度依存性.