

(東工大院理工) 星野 学、植草 秀裕

【序】 d^{10} 電子状態である金(I)イオンを含む錯体は、紫外光を吸収することで可視領域に強い発光を示すという特性をもつことから、LED などの光学材料への応用が期待されている。そのため金(I)錯体の光励起状態の分子構造を知ることは、その発光特性を理解し制御するという観点から重要な意味をもっており、分光手法や理論計算によって多くの研究が行われてきた。これにより多核金(I)錯体の発光には金原子間相互作用(aurophilic interaction)が関係していることが明らかになりつつあるが、単核の 3 配位金(I)錯体については理論計算から光励起に伴う構造の歪みが予想されているものの、実験的な光励起構造の報告例は未だ無い。そこで本研究では、近年光励起構造に対する研究手法として確立しつつある単結晶 X 線構造解析により、3 配位金(I)錯体の光励起による構造変化の直接観測と、構造変化に対する結晶格子の影響について調べることを目的とした。

【実験】本研究では 3 配位金(I)錯体である chlorobis(triphenylphosphine)gold(I) ($\text{Au}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}$; 図 1)を対象錯体とした。この錯体は 355 nm の光を照射することにより 513 nm のりん光を発し、その励起寿命は 3.7 μs であることが知られている。そこで UV-vis Kubelka-Munk スペクトルを測定・検討し、超高圧水銀灯から光学フィルタを通した光を励起光とした(図 2)。X 線回折実験には、 $\text{Au}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}$ のみからなる単結晶と、結晶溶媒である CHCl_3 分子を含む 1 溶媒和物結晶 $\text{Au}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl} \cdot \text{CHCl}_3$ の 2 種類の単結晶を用いた。各単結晶の回折強度測定は 4 点の低温条件において、励起光を照射しながら(光 on)と、比較のために暗室(光 off)で行った。

【結果と考察】 $\text{Au}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl} \cdot \text{CHCl}_3$ の単結晶について、光 on と光 off での結晶解析結果を比較すると、各温度で光照射により格子体積が収縮していた(図 3 (a))。この格子体積変化の原因として、結晶中における光励起分子生成と無放射遷移による熱変化の 2 つの可能性が考えら

れるが、光 off の解析結果から昇温に伴い結晶格子が膨張することがわかるため、熱変化の可能性は否定できる。つまりこの格子体積の収縮は、光照射に伴い結晶中に光励起分子が生成し、基底分子との平衡状態に達することにより、新たな結晶相(光平衡相)が形成されたためであると考えられる。そこで、光平衡相形成に伴う格子収縮が最も大きかった 84 K での、光励起による分子構造の変化を調べたところ、Au-P 結合および Au-Cl 結合が有意に収縮しており、他の結合長や結合角及びねじれ角に変化は見られなかった(図 4)。この結合長の収縮は、図 2 に示した $\text{Au}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}$ の吸収帯($\lambda_{\text{max}} \sim 290 \text{ nm}$)に対する帰属(antibonding bonding)とよく一致している。

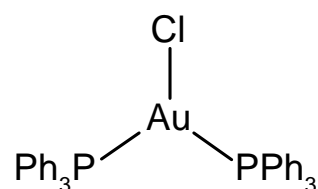
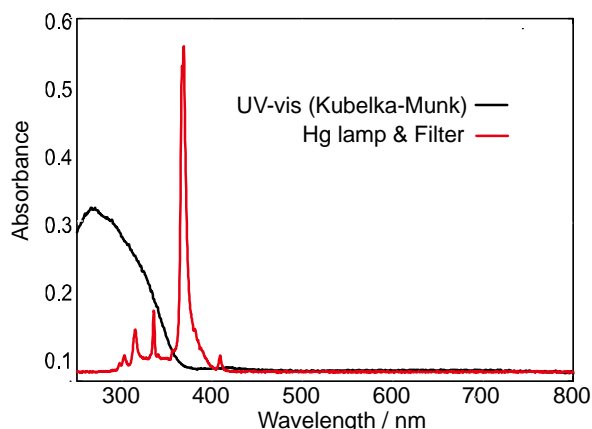
図 1 $\text{Au}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}$ 

図 2 Kubelka-Munk スペクトル及び波長分布

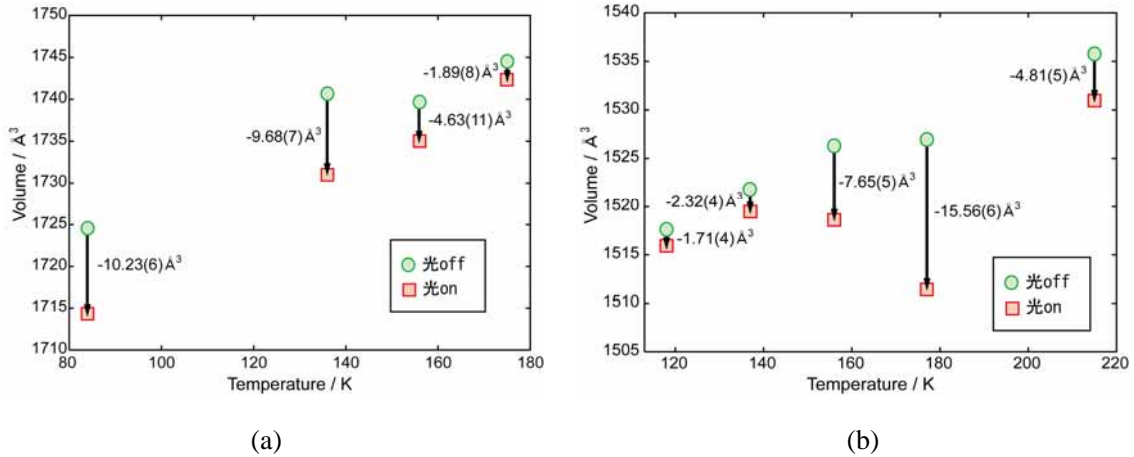


図3 照射による (a) $\text{Au}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}\cdot\text{CHCl}_3$ と(b) $\text{Au}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}$ の格子体積の変化

また、結晶溶媒を含まない $\text{Au}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}$ の単結晶についても同様に照射によって結晶格子が収縮し(図3 (b))、最も収縮量の大きかった 177 Kにおいて Au-P 結合および Au-Cl 結合の収縮のみが有意な変化として現れていた(図4)。しかしながら、結晶溶媒を含まない場合には温度を下げるにつれて結晶格子の収縮量が小さくなるという溶媒和物結晶とは異なる挙動が観測された。そこで同じ結晶において 215 K まで温度を上昇させて同様に測定・解析を行ったところ、215 K では 137 K や 118 K よりも結晶格子が大きく収縮していた。このこ

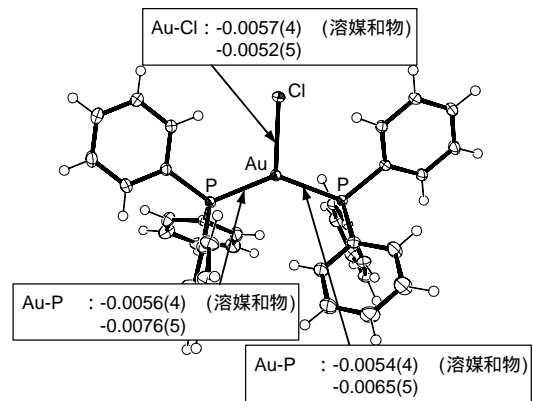


図4 光励起による分子構造変化

とから、低温にすると光励起分子は熱的に安定化するが、結晶相においては分子がより密に packing するようになり、光励起による分子構造変化が抑制されてしまうことが予測される。また、 $\text{Au}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}\cdot\text{CHCl}_3$ と $\text{Au}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}$ について光 off における金属 配位子間距離を比較したところ、溶媒和物結晶のほうが金属 配位子間距離が長くなっていた(表1)。この金属 配位子間距離の違いと、 $\text{Au}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}\cdot\text{CHCl}_3$ の結晶では 140 K 以下でも光励起による格子体積の大きな収縮が観測されていることから、結晶溶媒の存在により結晶格子内の packing が緩和し、140 K 以下での光励起による構造変化を許容していると考えられる。

以上の結果から、照射により基底分子と光励起分子が結晶中で光平衡相を形成し、光平衡相における平均構造の解析から、対象錯体は光励起すると Au-P 結合および Au-Cl 結合が収縮するということがわかった。また光励起による構造変化は、結晶中では低温化による結晶中分子の密接や結晶溶媒の存在など、結晶格子中の環境に大きく影響されるということがわかった。

表1 結晶溶媒の存在による金属 配位子間距離の違い

結合長 / Å	Au-P	Au-P	Au-Cl
$\text{Au}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}\cdot\text{CHCl}_3$ (136 K)	2.3303(4)	2.3484(4)	2.5809(4)
$\text{Au}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}$ (137 K)	2.3122(3)	2.3238(3)	2.5443(3)