

## 無限鎖構造を持つヨウ化銅(I)複核錯体の光励起構造解析

(兵庫県大院・物質<sup>1</sup>, CREST<sup>2</sup>, 北大院・理<sup>3</sup>) ○小澤 芳樹<sup>1,2</sup>, 吉田 真悟<sup>1</sup>, 満身 稔<sup>1</sup>, 鳥海 幸四郎<sup>1,2</sup>, 柘植 清志<sup>3</sup>, 荒木 宏美<sup>3</sup>, 佐々木 陽一<sup>3</sup>

【序】ハロゲン原子で架橋された銅一価の多核金属錯体は、室温-固体状態で紫外、可視光を吸収し、強い発光を示す化合物が多く報告されている。一般的にこのような銅錯体では、発光の起源は多核銅クラスターで形成される cluster-centered (CC) 遷移からの電子移動であるとされているが、銅-配位子間電子移動遷移 (MLCT) も同時に起こっており、構造パラメータと発光挙動の相関は明らかになっていない。励起状態では CC 遷移由来の分子軌道に電子が移動することにより、多核銅クラスターコアの大きな構造変化が起こり、銅原子間距離の短縮が起こると予想されている<sup>1)</sup>。我々は、励起状態での分子構造の変化を直接観測することを目的とし、光照射下での単結晶 X 線構造解析法の開発と、多核金属錯体結晶の光励起構造解析の研究を行ってきた<sup>2)</sup>。今回、Cu<sub>2</sub>I<sub>2</sub> ひし形ユニットを持ち、

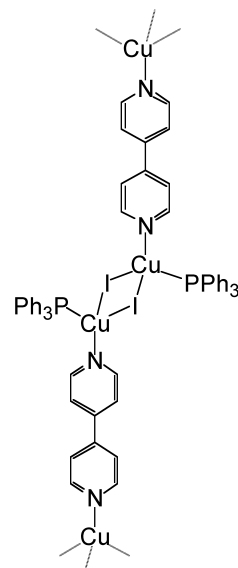


図 1  $\{Cu_2I_2(PPh_3)_2(bpy)\}_\infty$   
(1)の無限鎖構造

ジイミン配位子(L)で架橋された無限鎖構造を持つ銅(I)錯

体 $\{Cu_2I_2(PPh_3)_2L\}_\infty$  (L = 4,4'-bipyridine(bpy) (1), pyrazine(pyraz) (2))について報告する。これらは室温-固体状態で紫外光を吸収し、黄色～橙色の強い発光を示す<sup>3)</sup>。それぞれの錯体の単結晶について放射光を用い、低温、光照射下で X 線構造解析を行い、配位子および励起波長の違いによる構造変化について検討した。また、無限鎖構造を持たない Cu<sub>2</sub>I<sub>2</sub> 単ユニット銅錯体との比較も行った。

【実験】光照射下での X 線回折実験は、SPring-8 BL02B1 ビームラインに設置された低温真空 X 線カメラを用い、25K で行った。励起光は He-Cd および YAG CW レーザからの 442nm (0.1W) または 532 nm (0.1 W) の光を用いた。これらの波長はそれぞれの化合物の吸収帯の極大近傍と吸収帯の裾にあたる。光照射時(light-ON)と、非照射時(light-OFF)の X 線回折強度の変化を精密に測定するために、IP 検出器の位置をずらしてそれぞれの回折像を同一フレーム上に記録する多重露光 IP 法を用いた。光照射時と非照射時の励起光による結晶温度の差を最小限にするために、レーザー光と X 線を 50-100Hz でチョッパーを用いて同期して断続し、その位相を反転させることによって light-ON と light-OFF の状態の測定を行った。

【結果および考察】光照射に伴う結晶温度の上昇について、X 線回折強度の補正を行った後、light-ON と light-OFF の状態で観測された構造因子の差を係数としたフーリエ合成 (光差フーリエ) を計算し、光照射に伴う電子密度分布の変化を求めた。4,4'-bipyridine を配位子とする (1) において、442nm で励起光を照射した場合、Cu<sub>2</sub>I<sub>2</sub>

面上で2つの架橋ヨウ素原子の近傍に正と負の電子密度のピークが現れた(図2). 観測された正の電子密度分布のピーク的位置から, ヨウ素原子は互いに近づく方向に移動したと予想される. 一方, 銅原子の周りにも正負の電子密度分布が対として現れている. 正の電子密度分布のピークは菱形ユニットの面外で配位子の窒素原子の方向に向かっており, 銅原子同士は互いに遠ざかる

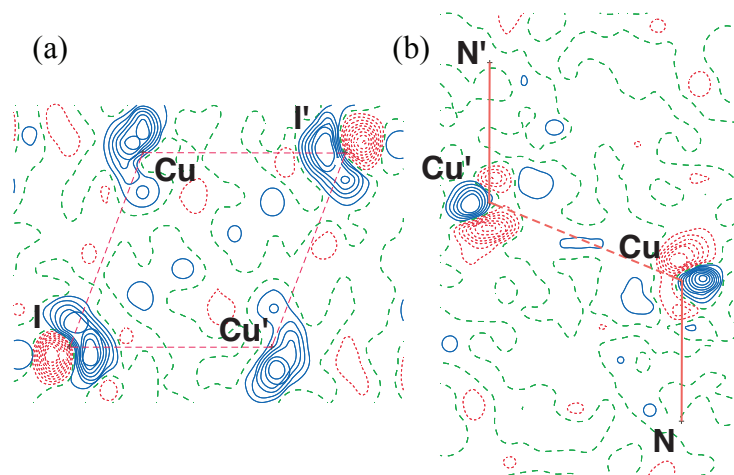


図2 (1)の光差フーリエ合成図. (a)Cu<sub>2</sub>I<sub>2</sub> 面内および, (b)Cu原子を含む垂直面での断面図. 実線, 破線がそれぞれ正負の電子密度分布等高線(0.2e/Å<sup>3</sup> 間隔)を示す.

方向に移動していると考えられる. これらの構造変化を定量的に推定するために, light-OFF に対する light-ON の回折強度の変化率を観測値として, 光照射に伴う, 銅およびヨウ素原子の原子座標の変化とその占有率を最小二乗計算<sup>4)</sup>により求めた. その結果, 結晶中に約1%の励起分子が存在し, Cu<sub>2</sub>I<sub>2</sub> 骨格構造は I⋯I, Cu⋯Cu 原子間距離がそれぞれ, 4.41 から 3.82Å, 3.04 から 3.09Å へと変化しているという結果が得られた(図3). 一方, 吸収極大から離れた 532 nm を励起光とした場合, 正負の

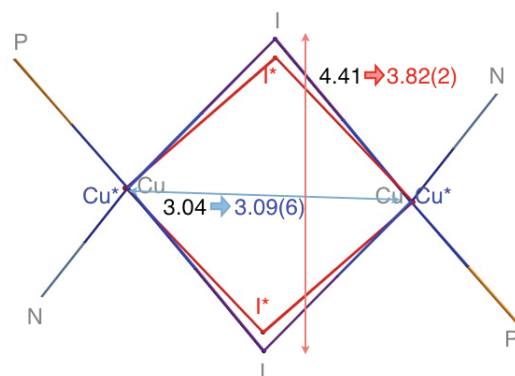


図3 Cu<sub>2</sub>I<sub>2</sub> 菱形ユニットの励起構造変化. Cu\*およびI\*が励起状態の原子位置を示す.

電子密度分布の対は見られなかった. これらの結果から, 構造変化は紫外可視スペクトルの電子遷移に対応していると考えられる. また同様の菱形ユニットを持つが無限鎖構造ではない銅(I)複核錯体[Cu<sub>2</sub>I<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>L'<sub>2</sub>] (L' = 4-phenylpyridine (3), pyz (4)) について光照射X線回折実験をおこなった. 光差フーリエ合成を計算したところ, ヨウ素や銅原子付近に原子の熱振動によると考えられる負の電子密度のピークのみが見られ, 有意な正のピークが観測されなかった. これは無限鎖構造に比べて分子が結晶内で自由に動きやすく, 分子の変形が特定の方向に起こらないために, 光照射に伴う構造変化が熱振動状態として観測されたと考えられる.

#### 参考文献

- 1) Ford, P. C. et al., *Chem. Rev.*, **1999**, 99, 3625-3647.
- 2) Ozawa, Y. et al., *Chem. Lett.*, **2003**, 32, 62-63.
- 3) Araki, H. et al., *Inorg. Chem.*, **2005**, 44, 9667-9675.
- 4) Ozawa, Y. et al., *J. Appl. Cryst.*, **1998**, 31, 128-135.