

# 多形結晶形成により発光色制御された[AuCl(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]の光励起構造の直接観察

(課題番号:2008A1724 利用ビームライン:BL02B1)

東京工業大学 大学院理工学研究科 物質科学専攻  
博士後期課程 3年 星野 学

**【目的及び背景】** 光摂動下における分子の構造的な応答を結晶解析から直接観察する“Photocrystallography”は、近年特に関心が持たれている光エネルギーの変換について重要な情報を与える研究手法として注目されている。中でも光励起分子の構造解析は物質の光機能についての根本的な原理に関係することから、発光性錯体や光誘起スピン転移錯体等の多くの分子に対して研究が進められてきた。しかしながら実際のところ、それらの研究では光励起構造を観察することに終始しており、物質の光機能解明および制御とは乖離していると言える。そこで本研究では、Photocrystallography を用いた光励起構造の直接観察から物質の光機能を解明し、その制御方法を提案することを目的にした。対象分子としては、紫外光照射によって室温でも強い可視光発光を示す三配位金(I)錯体[AuX(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (X = Cl, Br, I; 図 1)を設定し、この分子の光機能の制御に注目して研究を進めた。

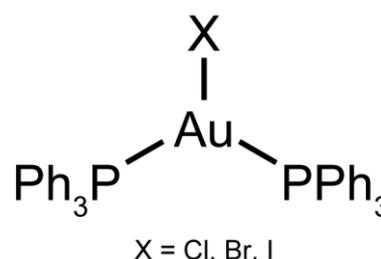


図 1 [AuX(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]

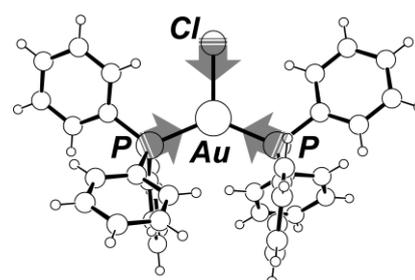


図 2 緑色発光を示す[AuCl(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]結晶中での光励起収縮変形

現在までに緑色発光を示す[AuCl(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]に関して、実験室系の回折計を用いた単結晶 X 線構造解析から、光励起によって[AuCl(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]の各金属-配位子結合が収縮変化することを明らかにしてきた(図 2)。さらに研究を進めたところ、[AuCl(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]の新規多形結晶(1b)を作成することに成功した。この結晶からの発光を調べたところ、先述の既知結晶(1a)とは異なり、発光色が青色であることがわかった。この青色発光の詳細を解明するために、1aと同様の単結晶 X 線構造解析から 1b 中での光励起構造を調べたところ、3次元的な分子構造変化は殆ど現れなかった。これは 1b 中では 1a 中と異なる光励起状態になり、その構造変化は通常の結晶解析では観察が困難な微小な変化であることを示唆している。そこで本課題では、SPring-8 の高輝度な放射光 X 線を用いた多重露光 IP 法から高精度な単結晶 X 線構造解析を行い、1b 中の光励起構造変化の詳細を電子密度の微小な変化から解明することを目的にした。また、先行課題である[AuBr(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (課題番号:2007A1420)と[AuI(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (課題番号:2007B1366)の光励起構造の再解析結果と本課題の結果を比較し、[AuX(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]の発光機能の制御方法について検討することも目的にした。

**【実験・解析方法】** X 線回折データは BL02B1 の低温真空カメラを用いて収集した。測定温度は 29 K に設定し、励起光照射下 (Light-on) と非照射下 (Light-off) の回折データを同一 IP フレーム中に記録することで両データ間の系統誤差をほぼゼロにすることが可能な多重露光 IP 法を用いた。この方法を用いることで、光励起による微小な回折強度の変化を検出可能になり、光励起による電子密度の変化を精度良く調べることができる。また、X 線と励起光 (He-Cd レーザー、325 nm、35 mW) を回転シャッターでチョッピングし、Light-off でも Light-on と

同様にサンプルに光を照射することで両データ間のサンプル温度差を軽減した(図 3)。解析では、Light-on と Light-off の実測構造因子の差分 ( $|F_{o(on)}| - |F_{o(off)}|$ ) を係数としたフーリエマップ(Photo-difference Fourier map)の描画を行った。他にも、比較のために発光スペクトル測定および DFT 計算も行った。

**【結果と考察】1bの光励起構造の直接観察** 収集したデータから構造解析を行った結果、Light-off、Light-onともにR値が2%程度に収束し、良好な構造を得ることができた。解析から得られた分子構造と、Photo-difference Fourier mapを描画した結果を図4に示す。

Light-off と Light-on の分子構造は標準偏差の範囲内 ( $< 3\sigma$ ) で一致していることから、前述の通り光励起によるジオメトリの変化は極めて小さいと考えられる。そこで Photo-difference Fourier map に注目したところ、Au と Cl 周辺の電子密度が光励起によって減少することがわかった。しかしながら、その他には正の電子密度などの明瞭なピークは現れていないことから、観察された電子密度変化は従来の Photo-difference Fourier map を解釈するモデル(異性化; 図 5-1、一方向への移動; 図 5-2)では説明できない光励起変化であると考えられる。

そこで、発光スペクトルと DFT 計算の比較から **1b** 中で生成される光励起状態について検討した。DFT 計算から  $[\text{AuCl}(\text{PPh}_3)_2]$  の MO の順位を調べたところ(図 6)、HOMO(1)と LUMO のエネルギー差が緑色発光(577 nm)に対応していることがわかった。つまり、**1a** の緑色発光は HOMO(1)から LUMO へ電子遷移した光励起状態が関与していると言える。実際に MO の変化は、光励起によって Au-Cl の反結合性(HOMO(1))が弱くなり Au-P の結合性(LUMO)が強くなることを反映しており、**1a** の光励起による各金属-配位子結合の収縮変化を再現する計算結果であると言える。

一方、**1b** の青色発光に対応する MO を調べたところ、LUMO+1 と HOMO(1)のエネルギー差が青色発光(427 nm)に対応していることがわかった。しかしながら LUMO+2 も LUMO+1 とエネルギー的に近いことから、**1b**

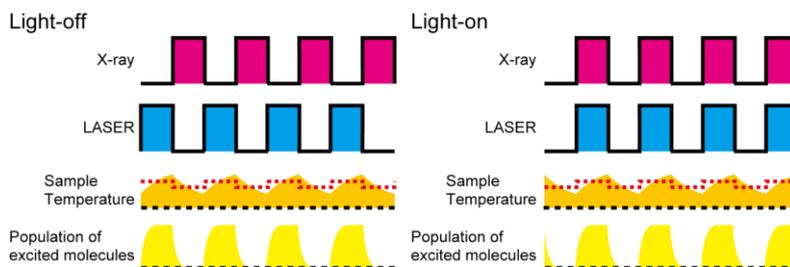


図3 多重露光 IP 法 Sample temperature の赤い点線はサンプルの平均温度を示す

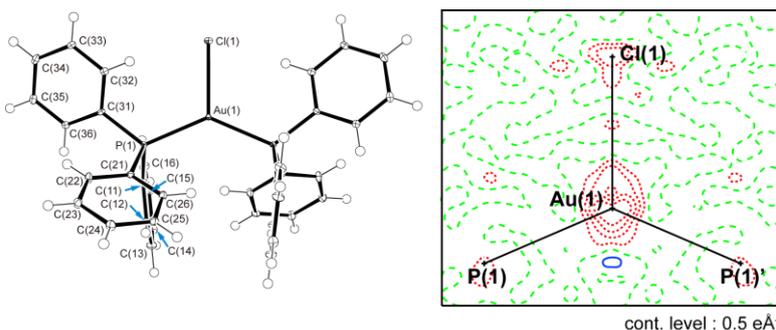


図4 解析結果 (a)Light-off の ORTEP 図、(b)Photo-difference Fourier map (実線が正で点線は負の電子密度)

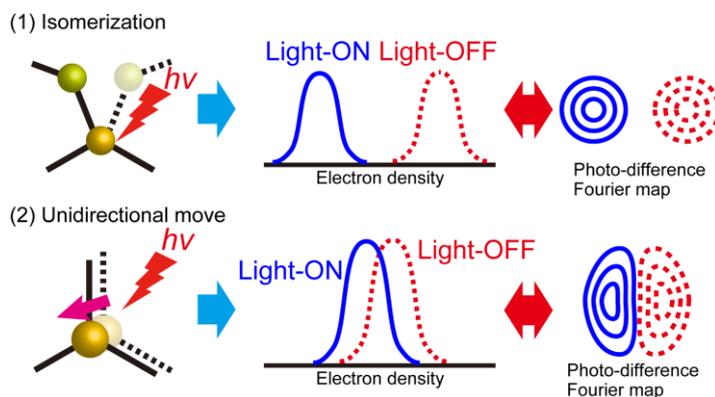


図5 Photo-difference Fourier map を解釈するモデル (1)異性化、(2)原子の一方向への移動

の青色発光に關与している可能性が示唆された。

そこで、青色発光に關与する MO の詳細を知るために発光スペクトルの温度依存性を調べたところ(図 7)、室温では 457 nm 付近の発光帯が現れていたが、冷却に伴いこの発光帯が減衰し、それと入れ替わるようにして 473 nm の発光帯が現れていた。このように冷却によってやや長波長側の青色発光帯に入れ替わることから、室温付近ではエネルギー的に高い LUMO+2 が主に発光に關与するが、冷却によって LUMO+1 の励起状態が発光を支配するようになることがわかった。Photo-difference Fourier map の描画に用いた回折データは 29 K で測定したものであることから、map 中の電子密度変化は 473 nm の発光に關係した励起状態、すなわち LUMO+1 に電子遷移した励起状態に対応していると言える。以上の議論から、Photo-difference Fourier map 中の光励起による電子密度変化は LUMO+1 に電子遷移した励起状態を反映していることが明らかになった。

HOMO(1)から LUMO+1 への電子遷移に伴う MO の変化に注目すると、HOMO(1)は Au-Cl の反結合性軌道に、LUMO+1 は PPh<sub>3</sub> の π\*軌道に対応していることから、低温での青色発光は光励起による Au-Cl 部位から PPh<sub>3</sub> へ電荷移動と關係していることがわかる。この MO の変化と Photo-difference Fourier map を比較すると、map 中の Au と Cl 近傍の電子密度の減少は、光励起によって Au-Cl 部位から電子が減少したことを現わしており、一方 map 中に正の電子密度ピークが現れていないことに関しても、電荷移動後の電子は PPh<sub>3</sub> の π\*軌道中で非局在化するため、X 線結晶構造解析による觀察が困難になっていることから説明することができる。以上の比較から、Photo-difference Fourier map 中の光励起による電子密度変化が確かに光励起電荷移動を現わしていることが確認できた。加えて、Photo-difference Fourier map 中の Cl 周辺の電子密度の積分から得た光励起による電荷の変化(+0.062)と、DFT 計算によるシミュレートから得た変化(+0.655)との比較から、結晶内で生成された光励起分子の割合はおおよそ 9%程度であることもわかった。

**多形結晶作成による発光色変化の解明** **1a** と **1b** は同一分子からなる結晶であるにも関わらず結晶内で生成される光励起構造は明確に異なり、その結果として発光色にも違いが現れることがわかった。このように結晶内で生成される光励起構造に違いが現れた理由について、**1a** と **1b** の結晶構造の違いに注目して以下に考察する。

**1b** の結晶構造(図 8-a)は分子が一方方向に配列した一次元鎖状構造(図 8-c)を基本モチーフとした束状構造であることがわかる。一方、**1a** の結晶構造(図 8-b)は分子が向かい合うようにして C-H...Cl の弱い分子間相互作用で連結した二量体モチーフ(図 8-d)を基本構造とした集合構造になっている。これらの結晶構造の光励起構

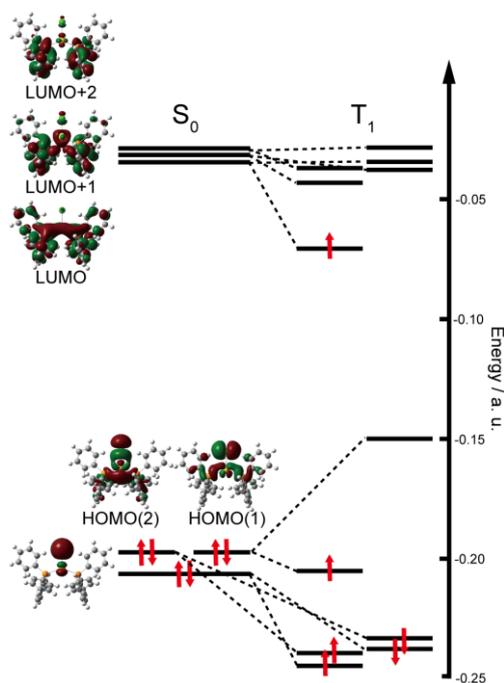


図 6 [AuCl(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]の MO の順位

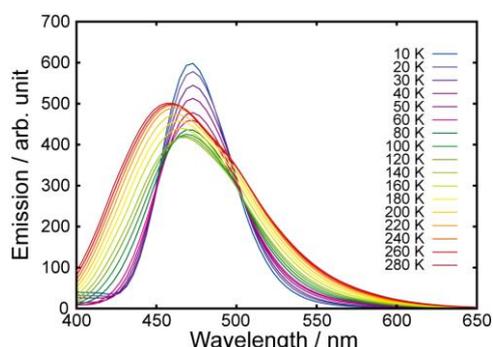


図 7 発光スペクトルの温度依存性

造変化に対する影響を調べるために、反応空間を用いて $\text{PPh}_3$ 配位子が光励起によって動くことが可能な空間を可視化したところ(図 9)、**1a** と異なり **1b** 中では Au-Cl 周辺に反応空間が存在しないことがわかった。これは **1b** の結晶中における一次元鎖状構造において、P-Au-P 結合角部分に隣接分子の Cl 基が入るように配置していることに起因しており、光励起しても  $\text{PPh}_3$  が Au-Cl 方向に動くことは立体的に不可能であることを意味している。

一方 **1a** 中では、Au-Cl 周辺も含めて反応空間が全体に広がっていることがわかる。これらの結晶内における分子周辺の空間的な違いと先述の理論計算の結果との比較から、計算では $[\text{AuCl}(\text{PPh}_3)_2]$  が光励起すると、LUMO である Au-P の結合性軌道へと電子が遷移し、Au-P 結合の収縮が起り励起最安定構造となるが、空間的な束縛がない **1a** 中ではこれらの光励起による電子的および構造的変化が可能である一方、**1b** 中は空間的に Au-P の収縮が阻害されているため LUMO がエネルギー的に不安定化し、代わりに LUMO+1 が励起最安定状態に関与するようになり、その結果として光励起電荷移動状態が結晶内で生成されることがわかった。

以上の議論から、 $[\text{AuCl}(\text{PPh}_3)_2]$  の光励起構造変化は反応空間で可視化されたような結晶内における分子の周辺環境に依存していることが明らかになり、その結果、**1a** と **1b** では緑色と青色の異なる発光色が観測されるようになることがわかった。

**配位子置換した同形結晶との比較** ハライド配位子を交換した $[\text{AuBr}(\text{PPh}_3)_2]$ と $[\text{AuI}(\text{PPh}_3)_2]$ に関しても、結晶構造が **1b** と同形で青色発光を示すことが知られている。これらのことから、結晶内で生成される光励起構造に関しても **1b** と同様に光励起電荷移動状態を反映した構造であることが予想される。そこで先行課題において同様の実験から収集した $[\text{AuBr}(\text{PPh}_3)_2]$ と $[\text{AuI}(\text{PPh}_3)_2]$ のデータについて、高角データの考慮により実測データを増やして再解析し Photo-difference Fourier map を描画したところ、**1b** と同様に Au とハロゲン付近の電子密度が光励起によって減少していることがわかった(図 10)。DFT 計算から得られた $[\text{AuBr}(\text{PPh}_3)_2]$ と $[\text{AuI}(\text{PPh}_3)_2]$ の MO 順位に関しても **1b** と同じ(LUMO:収縮変化と緑色発光に対応、LUMO+1:光励起電荷移動と青色発光に対応)であり、 $\text{PPh}_3$  周辺の反応空間も **1b** と同様の分布をしていたことから、 $[\text{AuBr}(\text{PPh}_3)_2]$ と $[\text{AuI}(\text{PPh}_3)_2]$ の光励起構造および発光も $[\text{AuCl}(\text{PPh}_3)_2]$ と同様に結晶構造によって制御可能であることが明らかになった。つまり、結晶内での

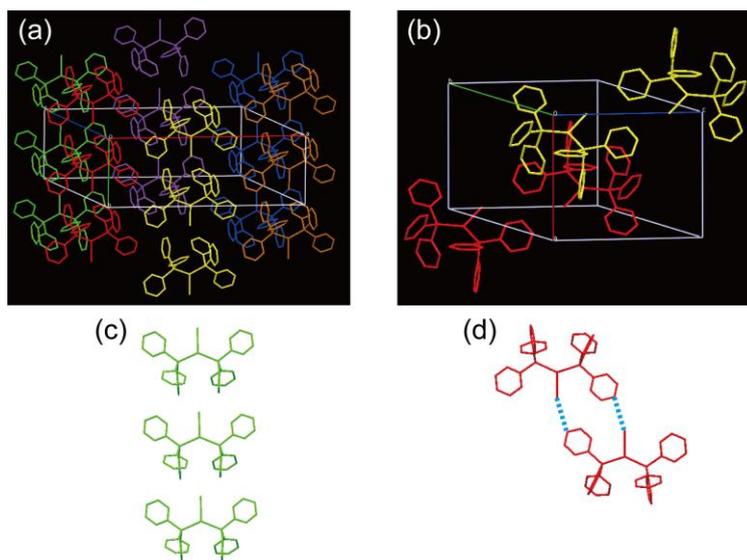


図 8 **1a** と **1b** の結晶構造 (a) **1b** の結晶構造、(b) **1a** の結晶構造、(c) **1b** の結晶の基本モチーフ、(d) **1a** の結晶の基本モチーフ

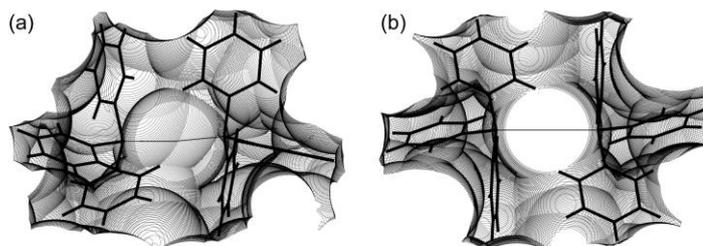


図 9 **1a** と **1b** 中における  $\text{PPh}_3$  周辺の反応空間 (a) **1a**、(b) **1b** (Au→Cl の方向について描画)

分子周辺の環境変化による発光色制御手法は、 $[\text{AuX}(\text{PPh}_3)_2]$ に対して一般的に適応可能であることが示された。

**【結論】** 放射光 X 線を利用した多重露光 IP 法による **1b** 中での $[\text{AuCl}(\text{PPh}_3)_2]$ の光励起構造の直接観察から、**1b** の青色発光は $[\text{AuCl}(\text{PPh}_3)_2]$ の光励起による Au-Cl から  $\text{PPh}_3$  への光励起電荷移動が関係していることが明らかになった。この光励起構造は **1a** の光励起構造 (各金属-配位子結合が収縮した構造)

と明確に異なっており、そのため **1a** と **1b** の 2 つの多形結晶からの発光色に違いが現れたと言える。これらの光励起構造の違いは結晶構造の違いと関係しており、**1b** 中では結晶内の分子が **1a** で観測された光励起収縮変化を阻害するように配列することで $[\text{AuCl}(\text{PPh}_3)_2]$ の MO の順位に変化が生じ、光励起電荷移動状態に対応する MO が励起最安定構造に対応するようになったと考えられる。

比較のために **1b** と同形の結晶である $[\text{AuBr}(\text{PPh}_3)_2]$ 及び $[\text{AuI}(\text{PPh}_3)_2]$ の光励起による電子密度変化も調べたところ、**1b**と同様の光励起電荷移動状態が結晶内に生成されていることが確認できた。これら 2 つの結晶も青色発光を示し、また MO の順位も $[\text{AuCl}(\text{PPh}_3)_2]$ と同様であることから、 $[\text{AuX}(\text{PPh}_3)_2]$ の光励起構造および発光は結晶内における分子の周辺環境に依存することが明らかになった。このことは $[\text{AuX}(\text{PPh}_3)_2]$ の発光の原理に相当し(図 11)、結晶構造をデザインすることによって $[\text{AuX}(\text{PPh}_3)_2]$ の発光色を制御することが可能であることを示している。つまり本研究によって Photocrystallography の新しい方向性が開拓され、また新規光機能材料開発などの物質科学的な側面から見ても、本研究はその発展に対して大きく貢献したと言える。

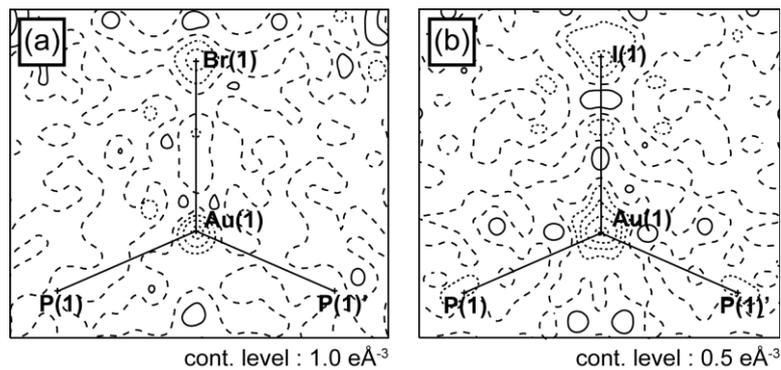


図 10 Photo-difference Fourier map (a)  $[\text{AuBr}(\text{PPh}_3)_2]$ 、(b)  $[\text{AuI}(\text{PPh}_3)_2]$  (実線が正で点線は負の電子密度)

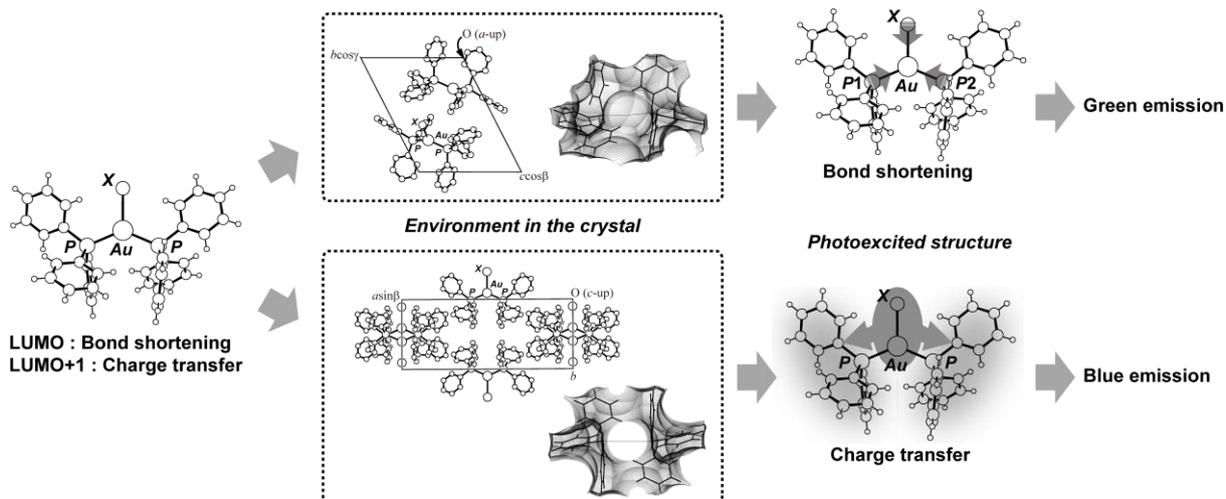


図 11  $[\text{AuX}(\text{PPh}_3)_2]$ の発光原理