

## 2010A 萌芽的研究課題 研究成果報告書

所属機関 : 兵庫県立大学大学院 物質理学研究科  
学年 : 博士後期課程 1 年  
氏名 : 北川白馬  
課題番号 : 2010A1594  
利用 BL : BL04B2  
ビームタイム : 2010 年 4 月 22 日 10 時—4 月 23 日 10 時 (3 シフト)  
課題名 : ヨウ化銅四核錯体の高圧下での発光挙動と構造変化の相関の解明

### 研究概要

#### <研究の背景>

$d^{10}$ 電子配置をもつハロゲン化銅(I)多核錯体は、発光性金属錯体として注目されており、UV照射下で黄色～赤色の可視光を発光する化合物が数多く報告されている。量子計算に基づく解析から、発光の起源となる電子移動には複数の銅原子の4s, 4p軌道が主に関係するクラスター中心(CC)遷移が関与していると考えられている。さらに低温ではハロゲンから配位子への電荷移動(XLCT)遷移に帰属される高エネルギーの発光が新たに出現し、発光色が温度変化するルミネッセンスサーモクロミズムが観測される<sup>[1]</sup>。CC遷移が関係する光励起三重項状態では銅原子間の距離が大きく短縮すると予想され、発光と基底・励起状態の分子構造との相関の解明に興味を持たれ、発光エネルギーや発光強度の構造化学的制御への展開が期待される。

#### <研究の目的>

[Cu<sub>4</sub>I<sub>4</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]四核錯体(図1)は、室温で黄緑色に発光する単斜晶系の結晶(1)と、青緑色に発光する立方晶系の多形結晶(2)が存在する。これらの結晶を液体窒素温度近くまで冷却すると発光色は、多形1は橙赤色までレッドシフトするが多形2はほとんど変化しない(図1)。室温から20 Kまでの結晶構造の温度変化の解析から、4つの銅原子の作る四面体金属コアは多形1, 2ともに冷却に伴い縮小していた<sup>[2]</sup>。分子構造と発光挙動の詳細な解析からCu<sub>4</sub>四面体の体積が小さいほど発光極大エネルギーの変化が大きくなる傾向がある(図2)。多形2のCu<sub>4</sub>四面体の体積は、多形1に比べて大きいために、温度による骨格の変化に対して発光エネルギーの変化が小さいと考えられる。Cu<sub>4</sub>コアサイズを物理的に変化させるために、ダイヤモンドアンビルセル(DAC)を用いて高圧下(<10 GPa)での発光スペクトルの測定を行ったところ、加圧に伴い発光極大エネルギーは多形1, 2ともにレッドシフトした(図1)<sup>[3]</sup>。高圧下での構造と発光挙動の相関を調べるため、本実験では2つの多形結晶の結晶構造の圧力依存性を調べた。

### <実験方法>

実験はBL04B2に設置されているDAC用IP回折計を用い、ビーム径100  $\mu\text{m}$ 、波長0.33063  $\text{\AA}$ のX線を使って行った。DAC中に**1, 2**の粉末試料をそれぞれ圧力校正のためのルビー小片とともに圧力媒体(EtOH:MeOH:H<sub>2</sub>O=16:3:1混合溶媒)で封じた。0.1 MPaから10 GPaまでの6点(約2 GPa毎)の圧力下において多形**1, 2**について、粉末X線回折実験を行った。露光時間1800秒でDACから500 mmはなれた30 X 30 cm IPで回折像を検出した。印加圧力は試料とともに封入したルビーの蛍光波長のシフトから決定した。各圧力での発光スペクトルの測定も同時に行った。

### <解析方法>

多形**1, 2**ともに解析プログラムEXPO2009を用いて格子定数を決定した。多形**2**については分子構造の決定は解析プログラムRIETAN-FPを用いて行った。初期構造は常圧、単結晶の分子構造を用いた。CuおよびIは制限をかけずに原子座標の精密化をおこなった。配位子のPPh<sub>3</sub>部位は剛体モデルで考え、Pが配位しているCuとともに並進移動するモデルを用いた。

### <実験結果と考察>

2 $\theta$ の角度は23.5°まで測定できたが、明瞭なデバイリングは15°付近までしか観測できなかった。多形**1, 2**ともに加圧に伴う回折プロファイルの外形の変化はなく、加圧に伴う構造相転移は無いと考えられる。10 GPaまでの加圧で単位格子体積は多形**1, 2**ともにおよそ30%減少していた(図3)。多形**2**について詳細な結晶構造解析を行ったところ、圧力が增大するにつれてCu<sub>4</sub>I<sub>4</sub>骨格は大きく変形しており、特にCu<sub>4</sub>四面体体積は10 GPaでは常圧に対して50%以上も収縮していた(図4)。特に6.2 GPa以上の圧力下では、Cu-Cu間距離がCuの金属結合半径の2倍(2.56  $\text{\AA}$ )よりも短くなっており、Cu-Cu間に直接相互作用が生じていると考えられる。実際この圧力領域では試料は茶色に着色しており(常圧では無色)、Cu-Cu間に何らかの相互作用が生じた結果だと考えられる。多形**2**について発光極大エネルギーとCu<sub>4</sub>四面体の体積の関係を比較すると、圧力を変化させた場合はCu<sub>4</sub>四面体の体積が小さいほど発光極大エネルギーの変化が大きくなる傾向があることが分かった(図5)。しかし発光極大エネルギーで比較すると、10 GPaでの多形**2**の発光エネルギーと78 Kでの多形**1**の発光エネルギーはほぼ同じ(約2.1 eV)であるが、Cu<sub>4</sub>四面体の体積に大きな違いがあった。温度変化させた場合と圧力変化させた場合との違いについては現在検討中である。

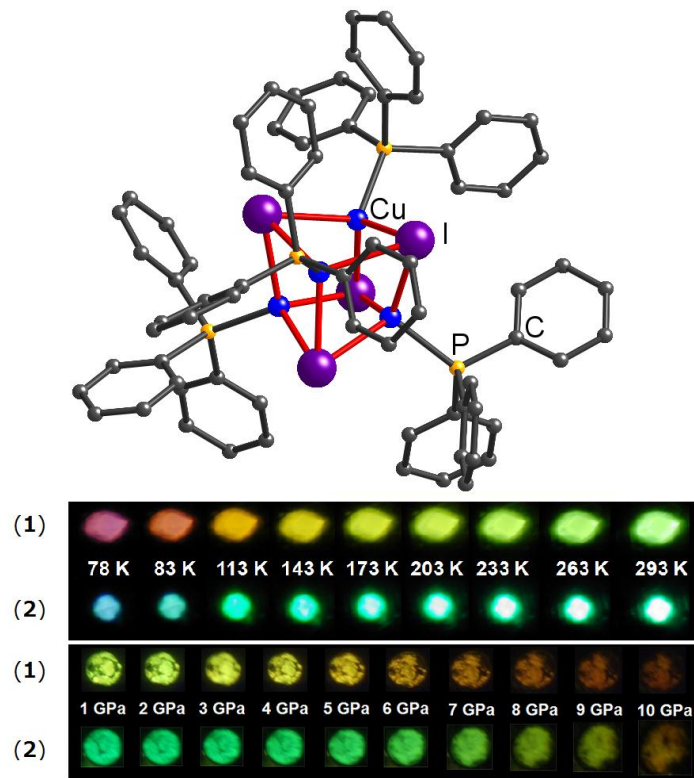


図 1.  $[\text{Cu}_4\text{I}_4(\text{PPh}_3)_4]$ の分子構造(上)と多形(1), (2)の発光色の温度および圧力依存性(下)

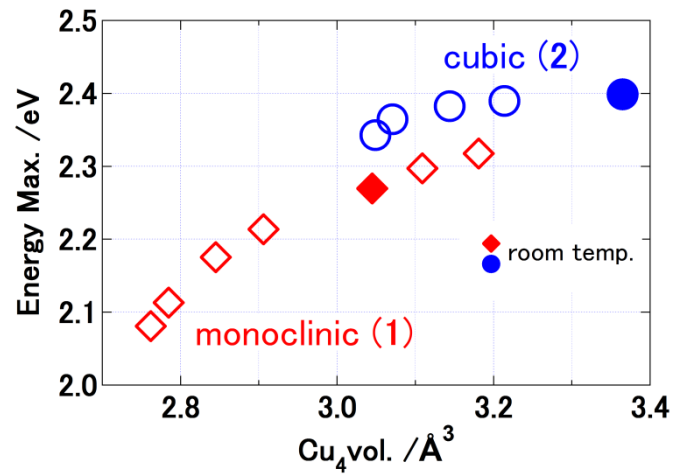


図2. 発光極大エネルギーと $\text{Cu}_4$ 四面体体積の関係(温度変化させた場合)

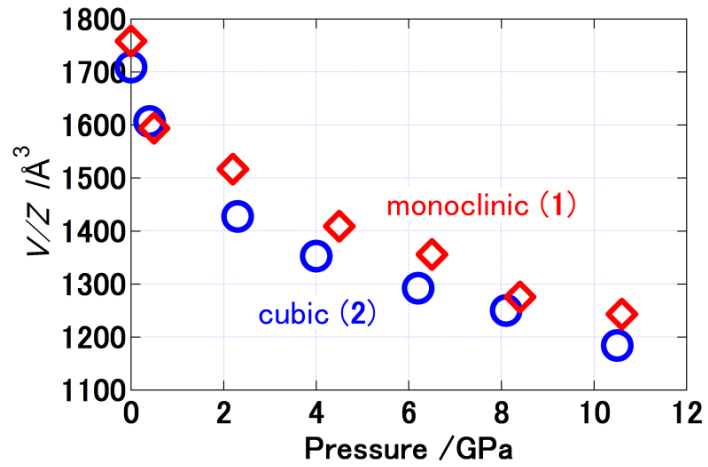


図3. 多形1, 2の圧力変化させた時の1分子あたりの単位格子体積(V/Z)

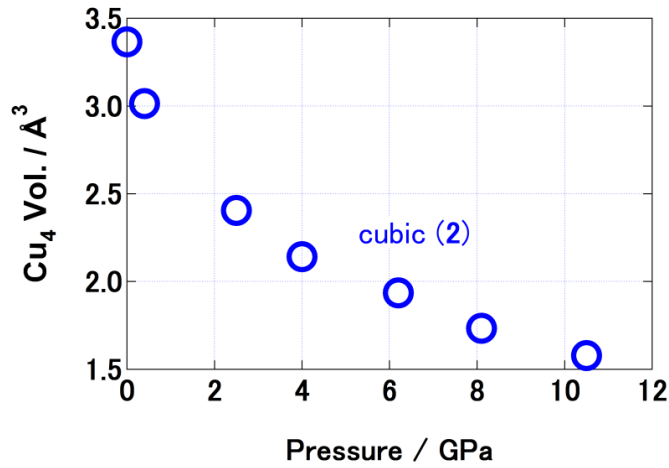


図4. 多形2の圧力変化させた時のCu₄四面体体積

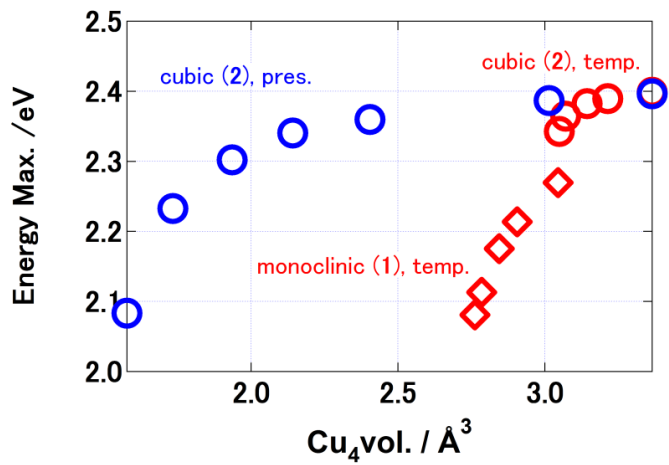


図5. 多形1, 2の圧力および温度変化させた時の発光極大エネルギーのCu₄四面体体積に対するプロット

表1. 格子定数および各種パラメータの圧力依存性

Compound ID	1a	1a	1a	1a	1a	1a	1a
<i>P</i> / GPa	0.0 (single crystal)	0.4	2.5	4.0	6.2	8.1	10.5
Formula	C70H60Cu4I4P4	C70H60Cu4I4P4	C70H60Cu4I4P4	C70H60Cu4I4P4	C70H60Cu4I4P4	C70H60Cu4I4P4	C70H60Cu4I4P4
Crystal system	cubic	cubic	cubic	cubic	cubic	cubic	cubic
Space group	<i>I</i> -43 <i>d</i>	<i>I</i> -43 <i>d</i>	<i>I</i> -43 <i>d</i>	<i>I</i> -43 <i>d</i>	<i>I</i> -43 <i>d</i>	<i>I</i> -43 <i>d</i>	<i>I</i> -43 <i>d</i>
<i>a</i> / Å	30.1826(5)	29.512	28.374	27.868	27.445	27.145	26.659
<i>V</i> / Å <sup>3</sup>	27496.0(8)	25703.7	22843.4	21643.0	20672.3	20001.8	18946.6
<i>V</i> (against that of 0 GPa)	1.000	0.935	0.831	0.787	0.752	0.727	0.689
<i>Z</i>	16	16	16	16	16	16	16
<i>V</i> / <i>Z</i> / Å <sup>3</sup>	1718.5	1606.5	1427.7	1352.7	1292.0	1250.1	1184.2
<i>R</i> <sub>w</sub> , <i>R</i> <sub>p</sub>	-	0.016, 0.007	0.019, 0.010	0.017, 0.009	0.017, 0.009	0.014, 0.007	0.001, 0.005
<i>GOF</i> on <i>F</i> <sup>2</sup>	-	0.32	0.61	0.56	0.54	0.47	0.33
Cu vol. / Å <sup>3</sup>	3.267	3.014	2.405	2.142	1.936	1.734	1.578
(against that of 0 GPa)	1.000	0.923	0.736	0.656	0.592	0.531	0.483
I <sub>4</sub> vol. / Å <sup>3</sup>	9.540	9.980	10.338	10.452	10.381	10.365	9.782
(against that of 0 GPa)	1.000	1.046	1.084	1.096	1.088	1.086	1.025
Cu...Cu(Ave.) / Å	3.036	2.949	2.734	2.630	2.542	2.451	2.375
I...I(Ave.) / Å	4.326	4.392	4.444	4.460	4.450	4.448	4.362

<参考文献>

- [1] P. C. Ford, et al., *Chem. Rev.*, **1999**, *99*, 3625.  
 [2] H. Kitagawa et al., *Chem. Commun.*, **2010**, *46*, 6302.  
 [3] 北川白馬ら, 日本結晶学会 2009 年度年会, PB-11.

<謝辞>

本実験ではビームライン担当の平尾 直久 博士に大変お世話になりました。この場を借りて厚く御礼申し上げます。

<共同研究者>

兵庫県立大学：鳥海幸四郎（指導教員）小澤芳樹、川村春樹、赤浜裕一

<成果発表>

- [1] Kitagawa, H.; Ozawa, Y.; Akahama, Y.; Kawamura, H.; Toriumi, K., 60CCCO, 1P1-58, Osaka, (2010)  
 [2] Kitagawa, H.; Ozawa, Y.; Akahama, Y.; Kawamura, H.; Toriumi, K. PACIFICHEM 2010, Honolulu, (2010).  
 [3] 小澤 芳樹, 北川 白馬, 今川 理恵, 上田 紘平, 鳥海 幸四郎, 日本化学会第91春季年会, 2G6-50, 神奈川 (2011).