

研究課題		芳香族官能基を有する銀(I)エチニドポリマーの構造とその光物性
報告の概要	研究目的 および 研究概要	本研究では、 $[AgC\equiv CR]_n$ (R = 芳香族置換基) を基本単位とする銀(I)エチニドポリマーの構造とその光物理特性との関係の調査を目的とする。一価の銀(I)イオンは金属-金属間での結合を形成することで多核錯体を形成することが知られている。また、多核錯体内に異なる配位子を導入することで、金属イオンと配位子間のエネルギー準位が変化し、従来の単核錯体では見られない特異な発光現象が発現することも知られている。しかしその一方で、構造的な複雑さと系統的な化合物の合成検討の不十分さのため、これらの多核金属クラスターの光物理特性に関する量子論的考察はあまり進んでいない。そこで本研究では、配位子末端の芳香族部位に異なる置換基を導入した銀(I)エチニドポリマーを系統的に合成し、その構造と光物性との関係の調査を目的とする。これにより、従来系統的に理解が進んでいなかった多核銀錯体の発光現象に関する量子論的考察を目指す。
	研究の結果	配位子のフェニル基にフッ素原子を導入した 4-フルオロフェニルエチニド銀(I)錯体($AgC\equiv CC_6H_4F$)は、合成の反応時間に依存して異なる光物性を有する 3 種類の結晶多形(Form 1, 2, 3)を形成することがわかった。反応条件最適化の結果、これらの銀(I)錯体は反応溶液を合成直後(1)、5 °C恒温槽中で 3 時間静置後(2)、48 時間静置後(3)に回収することにより単離に成功した。それぞれの銀(I)錯体の構造解析の結果、化合物中の銀(I)-銀(I)間最近接距離は 1 では 3.11 Å, 2 では 3.00 Å, 3 では 3.39 Å であった。更に、これらの銀(I)錯体は紫外光の照射により発光し、 1 では黄色、 2 では緑色、 3 では青色に発光することがわかった。
	研究の考察・反省	得られた 3 種類の銀(I)錯体は、化学組成が同一であるにも関わらず、その光物理特性が劇的に異なる。このことは、結晶中における金属-金属間相互作用の強さの違いが、それぞれの銀錯体の発光特性へ影響を及ぼしている可能性が考えられる。発光スペクトルの詳細な評価の結果、 1 は配位子-金属間電荷移動遷移、 2 は配位子-金属-金属間電荷移動遷移、 3 は配位子内遷移による発光である可能性が強いことがわかった。このことは、発光が関与するエネルギー準位間の遷移が起こる分子軌道において、 2 > 1 > 3 の順で銀(I)イオンの原子軌道の寄与する割合が大きい可能性が高いことを示している。一方、結晶中における銀(I)イオン間最近接距離から推定される金属間相互作用の強さは 2 > 1 > 3 の順となる。以上の結果から、金属間相互作用の強さを変化させることで、発光が関与する分子軌道中の銀(I)イオンの原子軌道が及ぼす寄与率が変わるために励起状態と基底状態間におけるエネルギー差が変化したため、結果として銀(I)錯体の発光色が変化したものと考えられる。
研究発表 学会名 発表テーマ 年月日/場所	研究発表	※この欄は、本報告書提出時点で判明している事項についてご記入ください。 <u>研究発表</u> ・大橋賢二・安田伸広・尾関智二 第 31 回配位化合物の光化学討論会 "結晶多形を有する 4-フルオロフェニルエチニド銀(I)錯体の合成とその光物理特性" 2019 年 7 月 14 日(土) / 定山溪温泉 (北海道)
研究成果物 テーマ 誌名 巻・号 発行年月日 発行所・者		