

遠隔立体効果による銅(I)多核錯体の発光色スイッチング
Tunable phosphorescence of copper-pyrazolate macrocyclic clusters

京都大学 大学院工学研究科 高分子化学専攻 渡邊雄一郎

研究成果概要

11 族遷移金属間相互作用を有する多核金属錯体は、高効率リン光発光や刺激応答性発光など興味深い光物性を有する。その光物性は、金属イオンが形成する多核構造に強く影響を受ける。我々は、銅(I)ピラゾレート四核錯体(Cu_4pz_4)の固体発光特性制御に取り組んでいる。

Cu_4pz_4 誘導体は、修飾する置換基の嵩高さを調節することで、固体状態の発光色を青色から黄色まで変化させることができる。この発光色変化を、単一の置換基のみで実現することができれば、固体発光性のセンシング材料へ展開できる可能性を見出すことができると考えた。各種検討の結果、複数の配座をとりうるプロピル基を修飾した $\text{Cu}_4(n\text{-Pr-pz})_4$ は、3 色の固体発光を示すことを見出した(図 1)。本研究では、京都大学化学研究所スーパーコンピュータシステムを利用し、開発した $\text{Cu}_4(n\text{-Pr-pz})_4$ の発光特性制御に向けて、その発光色と分子構造との相関を調査した。2 つのソフトウェア(Gaussian・Gauss View)を用いて量子化学計算を行った。

$\text{Cu}_4(n\text{-Pr-pz})_4$ の固体粉末は、紫外光照射下で青色発光($\lambda_{\text{em}} = 480 \text{ nm}$)を示した。得られた粉末に熱刺激を加えることによって黄色発光($\lambda_{\text{em}} = 550 \text{ nm}$)を示す粉末へ可逆的に変化することを見出した(図 1, 2)。単結晶 X 線構造解析の結果、プロピル基の配座変化と多核構造の変化によって発光色のスイッチングが生じることを明らかにした。得られた単結晶構造を初期配座として量子化学計算を行なった結果、青色を示す構造と黄色を示す構造は、両者ともに分子軌道が銅多核中心に非局在化していることが分かった。今後、励起状態の構造緩和やその励起一重項・三重項エネルギーを調査し、固体発光特性変化のメカニズムを明らかにする。

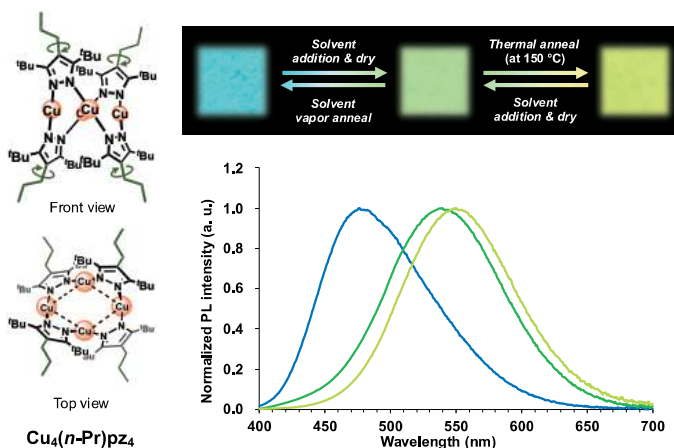


図 1. 開発した銅(I)ピラゾレート四核錯体の発光色変化

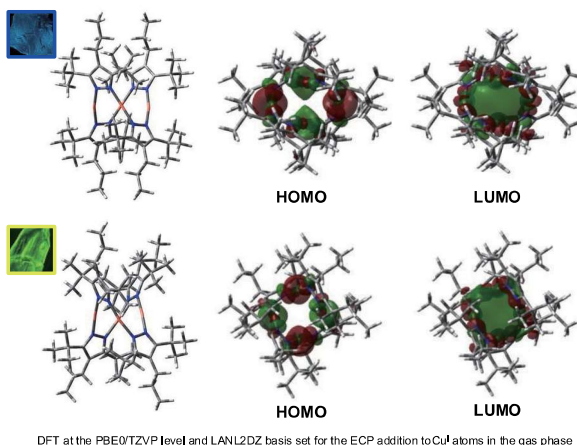


図 2. 発光色の異なる配座構造の分子軌道

今後、励起状態の構造緩和やその励起一重項・三重項エネルギーを調査し、固体発光特性変化のメカニズムを明らかにする。