

イミノチオラト架橋 Au(I)四核錯体結晶の固体発光とその多形依存外部刺激応答性

(兵庫県立大院理) ○中内 健司・小澤 芳樹・田原 圭志朗・阿部 正明

Polymorph-dependent crystalline-state photoluminescence of tetranuclear gold(I) complex with iminothiolato bidentate ligands (*Graduate School of Science, University of Hyogo*)

○Kenji Nakauchi, Yoshiki Ozawa, Keishiro Tahara, Masaaki Abe

Gold(I) complexes show photoluminescence based on interatomic Au···Au interactions in the solid state. The emission energy can be varied by external stimuli, exhibiting the photoemission chromism. Herein we have synthesized a new tetranuclear Au(I) complex with bidentate iminothiolato ligands $[\text{Au}_4(\text{Et-bimt})_4]$ (Et-bimtH = Ethylbenzimidazolethiol) (**1**), having Au···Au contacts in the molecule. We obtained two crystalline polymorphs by recrystallization, which show different emission color under UV illumination. The origin of the photoemission and polymorphic, temperature and pressure effects on the photoemission properties will be discussed.

Keywords : Multinuclear metal complex; Gold-gold interaction; Photoluminescence thermochromism; Photoluminescence piezochromism; Polymorphism

金(I)錯体は固体中で分子間の Au···Au 相互作用に基づくフォトルミネッセンスが観測され、外部刺激に対し発光エネルギーが変化するクロミック現象が報告されている。我々は Au···Au 相互作用を分子内部にもつ新規のイミノチオラト架橋 Au(I)四核錯体 $[\text{Au}_4(\text{Et-bimt})_4]$ (Et-bimtH = Ethylbenzimidazolethiol) (**1**) を合成した。再結晶により得られた単結晶 (Fig. 1. a) に UV を照射すると発光色の異なる二種類の結晶多形 (多形 I および II) が確認できた。多形 I (orthorhombic, $P2_12_12_1$) では錯体分子の向きが互い違いに並ぶ配列であるのに対し、多形 II (triclinic, $P-1$) では錯体分子が同じ向きに並んでいた (Fig. 1. b, c)。Hirshfeld surface analysis より、多形 I の分子間接触が強いことが分かった。結晶は UV 照射により、2 つの発光極大を示す (Fig. 1. d)。多形 I では高エネルギー (HE) 側の青色発光 ($\lambda_{\text{em}} = 460 \text{ nm}$) のみ現れるが、多形 II では低エネルギー (LE) ($\lambda_{\text{em}} = 690 \text{ nm}$) が優勢の赤色の二重発光を示した。HE 発光は配位子内 (^3LC) もしくは金属-配位子間電荷移動 ($^3\text{MLCT}$)、LE 発光は Au_4S_4 クラスター中心 (^3CC) 励起状態の帰属と推定した。発光の温度および圧力依存性では、多形ごとに異なる挙動を示した。

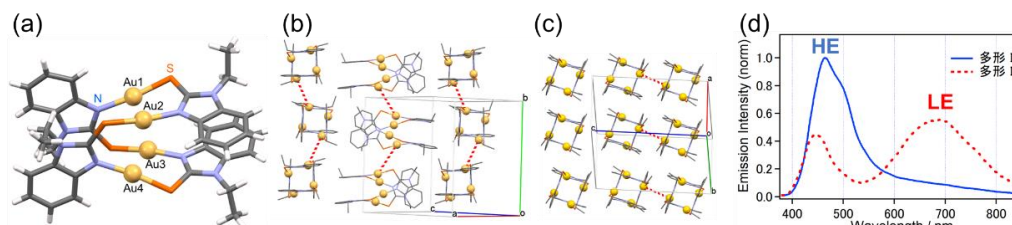


Fig. 1. (a) 錯体 **1** の分子構造(多形 I). (b) 多形 II, (c) 多形 II のパッキング図. (d) 多形 I および多形 II の発光スペクトル (298 K, $\lambda_{\text{ex}} = 365 \text{ nm}$).