

## 二国間交流事業 共同研究報告書

平成23年3月28日

独立行政法人日本学術振興会理事長 殿

共同研究代表者所属・部局 北海道大学・大学院理学研究院

職・氏名 (ふりがな) 教授・喜多村 昇 きたむら のぼる

1. 事業名 相手国 ( ロシア ) との共同研究 振興会対応機関 ( RFBR )

2. 研究課題名 多核遷移金属錯体の光化学に関する日露共同研究：化学的修飾と発光性制御

3. 全採用期間

平成21年4月1日～平成23年3月30日 ( 2年 ヶ月)

4. 研究経費総額

(1) 本事業により交付された研究経費総額 3,750 千円

初年度経費 1,900 千円、 2年度経費 1,850 千円、 3年度経費   千円

(2) 本事業による経費以外の国内研究経費総額 3,000 千円

5. 研究組織

(1) 日本側参加者

氏名 <small>(ふりがな)</small>	所属・職名	研究協力テーマ
加藤 昌子	北海道大学・教授	クラスター金属錯体の光化学
佐々木 陽一	北海道大学・特任教授	レニウム6核クラスターの創製と構造解析
阿部 正明	九州大学・准教授	クラスター金属錯体の創製と電気化学
柘植 清志	大阪大学・准教授（平成22年4月より福井大学・教授）	多核クラスター錯体の創製と電子構造
石坂 昌司	北海道大学・助教	レニウム6核クラスター錯体の低温光物性
吉村 崇	大阪大学・助教	レニウム6核クラスター錯体の創製
作田 絵里	北海道大学・特任助教	クラスター金属錯体の創製と光化学

(2) 相手国側研究代表者

所属・職名・氏名      ロシア化学アカデミー・教授・NAUMOV Nikolay G

(3) 相手国参加者（代表者の氏名の前に○印を付すこと）

氏名	所属・職名（国名）	研究協力テーマ
○Nikolay G. Naumov	ロシア科学アカデミー・ニコラエフ無機化学研究所・教授	レニウム6核クラスター錯体の創製と構造解析
Yuri V. Mironov	ロシア科学アカデミー・ニコラエフ無機化学研究所・教授	レニウム6核クラスター錯体の化学修飾
Vladimir E. Fedorov	ロシア科学アカデミー・ニコラエフ無機化学研究所・教授	レニウムおよびモリブデン6核クラスター錯体の創製と構造解析

## 6. 研究概要（研究の目的・内容・成果等の概要を簡潔に記載してください。）

本共同研究においては『多核遷移金属錯体の化学的修飾と発光性制御』に焦点を絞って研究を進めた。特に、喜多村を中心とする日本側メンバーとロシアのメンバーがこれまで行ってきたレニウム6核クラスター錯体の新規合成および発光性制御を目指し、以下の課題を設定して研究を行い、大きな成果を得た。

### 1) $[\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{OH})_6]$ (Q = S, Se)を出発原料とする各種の発光性クラスター錯体の創製とその光機能性評価

新規レニウム6核クラスター錯体として、ぎ酸や酢酸をターミナル配位子として有する  $\text{K}_4[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{HCOO})_6]$ 、 $\text{Cs}_4[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{HCOO})_6]$ 、 $\text{K}_4[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CH}_3\text{COO})_6]$  錯体を新たに合成するとともに、その結晶構造と光機能性を解明した。カルボン酸類は2つの酸素原子を介して金属原子に2座配位する 경우가一般的であるが、上記のクラスター錯体においては単座配位することを明らかにし、多核クラスター錯体としてカルボン酸が単座配位する初めての例となった。また、これらのクラスター錯体は室温の溶液および結晶状態において比較的強い発光を近赤外領域に示す事を明らかにした。水溶液中においては、ぎ酸、酢酸配位子ともに置換活性であることを NMR 測定等により示すとともに、これを反映して光物性も変化することを明らかにした。さらに、同様な合成法をモリブデン6核クラスター錯体にも展開し、新たに  $[\text{Mo}_6\text{X}_8(\text{n-C}_3\text{F}_7\text{COO})_6]^{2-}$  (X = Br, I) を合成することに成功した。特に、ヨウ素をキャップ配位子として有する  $[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{n-C}_3\text{F}_7\text{COO})_6]^{2-}$  は世界初の例であるとともに極めて強い発光を示すことを明らかにした。

### 2) 混合 capped 配位子クラスター錯体 $[\text{Re}_6(\text{Q}_{8-n}\text{Br}_n)\text{B}_6]$ (Q = S, Se) および N—ヘテロ環を有するクラスター錯体の創製と光機能性評価

混合 capped 配位子クラスター錯体として  $[\{\text{Re}_6\text{Q}_{8-n}\text{Br}_n\}\text{Br}_6]^{n-4}$  (Q = Se, n = 1–3; Q = S, n = 1–2) の合成と単離に成功するとともに、その結晶構造を明らかにした。さらに、これらのクラスター錯体の光物性を詳細に検討し、錯体構造の対称性と光物性が相関することを見出した。さらに、ターミナル配位子として 4,4'-ビピリジンやフェニルピリジンを有するレニウム6核クラスター錯体の合成と構造解析も併せて行った。レニウム6核クラスター錯体の励起状態は  $\text{Re}_6\text{Q}_8$  コアに局在していることが実験的・理論的に報告されてきたが、4,4'-ビピリジンおよびフェニルピリジンを有するクラスター錯体の励起状態においては  $\text{Re}_6\text{Q}_8$  コアから 4,4'-ビピリジンあるいはフェニルピリジンへの電荷移動状態をとる事を発光スペクトルの温度依存性、過渡吸収スペクトル測定から明らかにした。電荷移動励起状態を持つ初めてのレニウム6核クラスター錯体の例を示す事ができた。

### 3) 各種の金属6核クラスター錯体の励起三重項状態の解明

これまでの研究において、 $[\text{Re}_6\text{S}_8\text{X}_6]$  (X = Cl, Br, I) の励起三重項状態は大きなゼロ磁場分裂エネルギーを持つために、その発光スペクトルと寿命は大きな温度依存性を示すことを明らかにしている。本共同研究においては、 $[\text{Re}_6\text{S}_8\text{X}_6]$  (X = Cl, Br, I) と等電子構造を持つ  $[\text{Mo}_6\text{Cl}_8\text{Cl}_6]$ 、 $[\text{W}_6\text{Cl}_8\text{Cl}_6]$  錯体の発光スペクトル・寿命の大きな温度依存性についても「スピン副準位モデル」で説明可能であることを明らかにした。特に、正八面体構造を有する金属6核クラスター錯体のゼロ磁場分裂およびスピン副準位モデルを確立することができた点は、関連研究に展開することができる大きな成果である。