## 1D13

# 新規アクセプター性配位子を用いた 銅錯体の構造と発光挙動

### (神戸大院理)○岡井光信,高橋一志,内野隆司,持田智行

Crystal structures and optical properties of copper complexes composed of novel acceptor ligands (Kobe Univ.) oMitsunobu Okai, Kazuyuki Takahashi, Takashi Uchino, Tomoyuki Mochida

## 【緒言】

銅(I)錯体はりん光と熱活性化遅延蛍光に由来する 高い発光量子収率を示し、幅広い分子設計が可能であ ることから、発光材料への応用が期待されており、近 年盛んに研究されている。一方、d<sup>9</sup>電子配置の銅(II) 錯体は通常発光を示さない。そこで本研究では、銅(I) 錯体中での電荷移動により発光特性を制御すること





を考え、新規アクセプター性配位子 L<sub>44</sub> (Fig. 1)を設計し、L<sub>44</sub> とヨウ化銅(I)からなる錯体の合成を試みた。得られた錯体に関して単結晶 X 線構造解析、DSC、IR スペクトル、磁化率、発光スペクトルを測定したところ、ピリジン環の回転運動を示唆する構造転移と、発光特性のON/OFF がカップルする特異な相転移を示すことが分かったので報告する。

## 【実験】

配位子  $L_{44}$ は、4,4'-ジピリジルケトンとマロノニトリルをイソプロパノール中での脱水縮合 により合成した。銅錯体1は、H字型セルを用い、ヨウ化銅(I)と配位子  $L_{44}$ のそれぞれアセト ニトリル溶解を拡散させることで黒色ブロック状結晶として得た。単結晶 X 線構造解析には Bruker APEX II Ultra を用いた。磁化率測定は Quantum Design MPMS-XL を用いて 10–300 K の 温度範囲で行い、発光スペクトル測定には JASCO FP-6600 Spectrofluorometer を用いて 78–290 K の温度範囲で行った。

#### 【結果と考察】

錯体1はヨウ化銅と配位子L44の拡散法により、黒色ブロック状結晶として得た。273Kで

錯体 1 の単結晶 X 線構造解析を行ったところ、 晶系は正方晶、空間群は  $P4_2/mnm$  であり、格子 定数は a = 7.4824(5)、c = 27.365(3) Å であった。 結晶構造は銅二原子、ヨウ素二原子からなる二 核ユニットを配位子  $L_{44}$  が架橋配位した一次元 鎖状配位高分子[{ $Cu_2(\mu-I)_2$ }( $L_{44}$ )<sub>2</sub>]であることが 分かった (Fig. 2)。この一次元配位高分子は c 軸 方向へ互いに直交して積層していた。また、錯 体中の配位子  $L_{44}$ の 4-pyridyl 部位には互いに直 交した位置に等価に存在するディスオーダーが 存在した。配位子の結合長の比較を行ったとこ



Fig. 2 The crystal structure of **1**. All disordered atoms are shown.

ろ、錯体 1 中の配位子  $L_{44}$ の C=C 二重結合の結合長は 296 K で 1.341 Å であり、中性状態の 値に相当していた。また、室温で IR スペクトルを測定したところ、C=N 伸縮に対応する吸収 が 2230.3 cm<sup>-1</sup>に見られたため、錯体 1 中の配位子  $L_{44}$ は中性状態であり、銅イオンは一価で あることが明らかとなった。90 K で単結晶 X 線構造解析を試みたが、超格子反射のため結晶 構造を解くことができなかった。そこで超格子の温度依存性を確認したところ、213 K 未満で 何らかの転移が起こっていることが示唆された。さらに、DSC 測定の結果も何らかの転移を 支持していた。金属一配位子間の電荷移動転移の可能性を明らかにするために、磁化率の測 定を行ったところ、10–300 K で $\chi_M T$  の値がほぼ 0 であった。従って錯体 1 中の配位子  $L_{44}$ は 中性、銅イオンは一価のままであり、電荷移動転移はないことが分かった。一方、転移を繰 り返しても結晶の質に変化がなく可逆であるため、大きな構造変化を伴わない配位子  $L_{44}$ の 4-pyridyl 部位の回転運動に関連する転移である可能性が示唆された。現在固体 <sup>1</sup>H NMR の検 討を行っている。

232 nm の励起波長を用いて錯体 1 の発光スペクトルを測定したところ、78 K で約 340 nm と 450 nm に発光極大が観測された (Fig. 3 (a))。発光極大波長における発光強度の温度依存性 を検討したところ (Fig. 3 (b))、温度上昇に伴い発光強度は減少していくが、約 340 nm の発光 は室温でも僅かに観測された。一方、昇温、冷却過程ともに 210 K 以上で約 450 nm の発光極 大が観測されなくなった。約 450 nm の発光の有無が切り替わる温度域と超格子の出現温度が 近いことから、発光挙動と構造転移に関連があると考えられる。つまり約 450 nm の発光過程 は錯体 1 中の配位子  $L_{44}$ の 4-pyridyl 部位の束縛回転に関係していると考えられる。4-pyridyl 部位がディスオーダーしていない配位子  $L_{44}$ 単体の発光スペクトルを測定したところ、室温で 445 nm に発光極大が見られたことから、錯体 1 の約 450 nm の発光は配位子  $L_{44}$ によるものと 考えられ、約 210 K 以上の高温相では 4-pyridyl 部位の束縛回転の存在による無輻射緩和のた め、消光したと考えられる。

臭化銅錯体[Cu<sub>2</sub>(µ-Br)<sub>2</sub>(L<sub>44</sub>)<sub>2</sub>](2)の単結晶 X 線構造解析からヨウ化銅錯体 1 と同形であることが分かったので、ハロゲン置換効果についても併せて報告する予定である。



