

銅(I)非対称二核錯体の温度、すり潰し、および静水圧を用いた固体フォトルミネッセンスの制御

(兵庫県立大院物質理)○宮下 花・小澤 芳樹・田原 圭志朗・阿部 正明

Control over solid-state photoluminescence of an unsymmetrical dicopper(I) complex of temperature, mechanical grinding, and hydrostatic pressure (*Graduate School of Material Science, University of Hyogo*) ○Hana Miyashita, Yoshiki Ozawa, Keishiro Tahara, Masaaki Abe

Copper(I) iodide complexes have unique stimuli-responsive photoluminescence properties. In this report, we describe crystalline-state photoluminescence (CSPL) of a molecular dicopper(I) complex $[\text{Cu}_2\text{I}_2(\text{PpTol}_3)_3]$ ($\text{PpTol}_3 = \text{tris}(p\text{-tolylphosphine})$). The dicopper(I) compound shows cyan luminescence with minimal change of the PL peak energy by varying temperature (78 K to 358 K) but the PL energy is significantly tuned by hydrostatic pressure in a diamond anvil cell with increasing the pressure up to 10 GPa. This hydrostatic pressure-induced CSPL behavior is compared with mechanochromism, where grinding the crystalline sample into a non-crystalline solid makes emission to be red shifted.

Keywords: Copper(I) iodide cluster, Photoluminescence piezochromism, Photoluminescence mechanochromism, Diamond anvil cell

ヨウ素架橋銅(I)多核金属錯体は紫外光照射により可視部に強い発光を示す化合物が多く報告されており、発光は、温度や圧力などの外部刺激に応答して変化することが知られている¹。本研究では3つのトリスパラトリルホスフィン配位子 (PpTol_3)を持つ非対称形銅(I)二核錯体を合成し、発光の外部刺激応答について検討した。錯体結晶は、常温常圧で 465 nm に発光極大を持ち、温度変化(78 – 358 K)に対して発光色はほとんど変化しないが、静水圧の印加により発光極大が長波長シフトし、8.8 GPa で 576 nm となった。発光極大シフトは結晶をすり潰すことによるアモルファス状態でも起こり 545 nm に極大を示す。これは、加圧時の約 4 GPa の極大波長に相当する変化であった。すなわち静水圧の印加は機械的すりつぶしとは異なる作用機構を持つことが判明した。

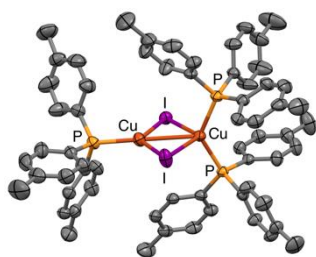


図 1. $[\text{Cu}_2\text{I}_2(\text{PpTol}_3)_3]$ の分子構造

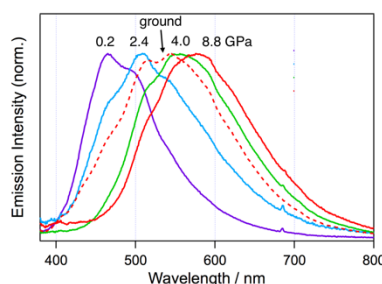


図 2. 加圧時とすり潰しでの発光スペクトル

1) S. Nagaoka, Y. Ozawa, K. Toriumi and M. Abe, *Chem. Lett.*, 2018, **47**, 1101-1104.