

ネットワーク錯体における空間を介した電荷移動相互作用の解明

(東工大理¹) ○奥山 万理恵¹・大津 博義¹・河野 正規¹

Space-through charge transfer interactions in network complexes

(¹*Department of Chemistry, School of Science, Tokyo Institute of Technology*) ○ Marie Okuyama,¹ Hiroyoshi Ohtsu,¹ Masaki Kawano²

Complexes including copper halides are interested in their luminescence behavior depends on the structure. If this unit is implemented into coordination network, it is expected to have high luminescence. In this study, by using T_d symmetric ligand TPPM= tetra-4-(4-pyridyl)phenylmethane and copper bromide cubane complex $[\text{Cu}_4\text{Br}_4(\text{PPh}_3)_4]$, two types of network complexes was obtained (**Network 1, 2**). Furthermore, a highly luminescent network complex (**Network 3**) was obtained by phase transition induced by heat. Crystal structure analysis revealed that the structure of highly luminescent network **3** have Cu(I) coordinated by four pyridyl unit of TPPM with tetrahedral geometry in its skeleton, in which $[\text{CuBr}_2]^-$ exists as a counter anion. We could also obtain the same network with other halides than Br⁻ which can be used for comparison of the nature of host guest interactions. The through space charge transfer was clarified from spectroscopic experiment and quantum chemical calculations.

Keywords : Coordination Networks; Through-space charge transfer; Copper halides

銅ハロゲンを含む錯体は構造に起因した発光挙動の変化に興味を持たれ、細孔性ネットワークを利用することで剛直な性質を生かした高発光性が期待される。本研究では T_d 対称配位子 TPPM = tetra-4-(4-pyridyl)phenylmethane と臭化銅キューバン型錯体 $[\text{Cu}_4\text{Br}_4(\text{PPh}_3)_4]$ を用いることで2種類のネットワーク錯体(**Network 1, 2**) が、さらに温度による相転移により新たな高発光性のネットワーク錯体(**Network 3**)が得られた。その高発光を示す構造は結晶構造解析により、 $[\text{CuBr}_2]^-$ がカウンターアニオンとして存在する、銅1価4配位構造を骨格に持つネットワーク錯体ということが分かった。このカウンターアニオンを別ハロゲン種のもものと比較し、空間を介した電荷移動遷移を有することを分光実験的、量子化学計算の両側面から明らかにした。

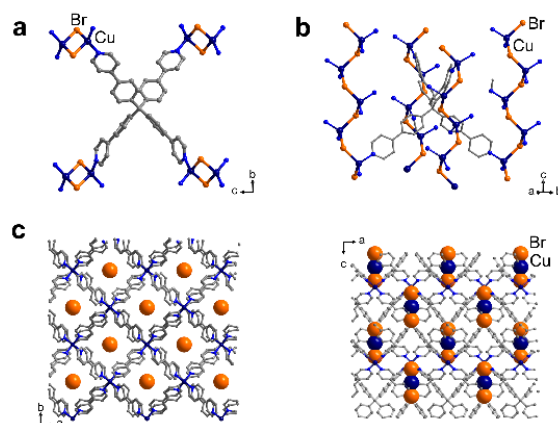


Figure 1. The crystal structure of (a) Network 1, (b) Network 2, and (c), (d) Network 3