

ピリジニウム系カチオンを用いた発光性イオン結晶の構造変換

(九大院理) ○許 嘉能・柳澤 純一・大谷 亮・大場 正昭

Structural Conversion of Luminescent Ionic Crystals with Pyridinium-based Cations

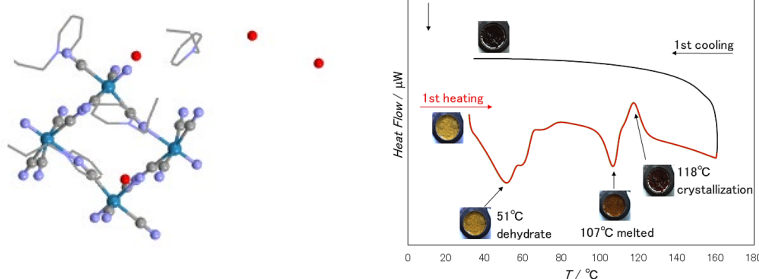
(Department of Chemistry, Faculty of Science, Kyushu University) ○Jianeng Xu, Junichi Yanagisawa, Ryo Ohtani, Masaaki Ohba

We synthesized a luminescent ionic crystal $(\text{py-C}_3)_2[\text{ReN}(\text{CN})_4]$. This complex demonstrates structural transformation between 1D assemblies and tetranuclear clusters by water molecules. Moreover, its luminescent behavior is also switched.

Keywords : ionic crystal, luminescent metal complex, cyanide

カチオンとアニオンのみで構成されるイオン結晶やイオン液体などのイオン性化合物の機能制御には、構造設計が欠かせない。機能性イオン性材料に関する最近の研究においては、構造ダイナミクス、多孔性、発光性などの物性を示す機能性金属錯体を導入したイオン性材料の合成が注目されている。本研究では d-d 遷移由来の発光特性を示す五配位金属錯体アニオン $[\text{Re}^{\text{V}}\text{N}(\text{CN})_4]^{2-}$ とピリジニウム系カチオン $(\text{py-C}_3)^+$ を組み合わせることで、発光性イオン結晶 $(\text{py-C}_3)_2[\text{Re}^{\text{V}}\text{N}(\text{CN})_4]$ (**1**) の合成に成功し、その構造ダイナミクスと発光特性について調べた。

前駆体である $(\text{PPh}_4)_2[\text{Re}^{\text{V}}\text{N}(\text{CN})_4(\text{MeOH})] \cdot 3\text{MeOH}$ のエタノール溶液と $(\text{py-C}_3)[\text{NTf}_2]$ を混合し、水で抽出して溶媒を除去することで $(\text{py-C}_3)_2[\text{Re}^{\text{V}}\text{N}(\text{CN})_4]$ (**1**) を赤橙色粉末として得た。**1** を水で再結晶したところ、黄色の $(\text{py-C}_3)_2[\text{Re}^{\text{V}}\text{N}(\text{CN})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**2**) が得られ、単結晶 X 線構造解析により Re 錯体の 1 つのシアノ基と隣接する Re 原子が配位結合することで 4 核クラスターを形成していた。粉末 X 線回折測定から、**1** と **2** の結晶構造は異なっていることが示唆された。DSC 測定から、**2** は約 107°C 前後で融解し、その直後に結晶化する特異な相転移挙動を示した。さらに、昇温速度によって熱挙動が変化することも確認した。**1** と **2** に波長 365nm の光を照射するとはそれぞれオレンジと黄色に発光した。現在、**1** の結晶構造解析および詳細な発光メカニズムについて検討している。



2 の結晶構造と DSC 測定 (5 K/min)

1) J. Yanagisawa, T. Hiraoka, F. Kobayashi, D. Saito, M. Yoshida, M. Kato, F. Takeiri, G. Kobayashi, M. Ohba, L. F. Lindoy, R. Ohtani, S. Hayami, *Chem. Commun.* **2020**, 56, 7957-7960.