

溶媒蒸気で強発光性が誘起される銅(I), 銀(I)六核錯体結晶

(兵庫県立大院物質理) ○井上 晴貴・山下 悠雅・飯田 洋輝・小澤 芳樹・田原 圭志朗・阿部 正明

Vapor-induced photoemission enhancement of paddle-wheel type silver(I) or copper(I) hexanuclear complexes in crystalline states (*Graduate School of Material Science, University of Hyogo*) ○Haruki Inoue, Yuga Yamashita, Hiroki Iida, Yoshiki Ozawa, Keishiro Tahara, Masaaki Abe

2-Mercaptonicotininato copper(I) or silver(I) hexanuclear paddle-wheel type complexes exhibit strong photoluminescence under UV light in the solvated crystalline state. The emission intensity was diminished with the removal of solvents from the crystalline sample and recovered under solvent vapor atmosphere. These solvation and desolvation processes can be repeated and are accompanied by a crystal-to-crystal phase transition. In the solvated phase, the complex molecule is surrounded by solvent molecules via hydrogen-bondings which will suppress thermally vibrational non-radiative decay process resulting in recover of the intense photoemission.

Keywords : *Copper(I); Silver(I); mercaptonicotininate; paddle-wheel type cluster; Vapor-induced emission enhancement;*

置換基にカルボキシ基を有する 2-メルカプトニコチン酸 (mnaH_2)を配位子とした六核パドルホイール型銅(I), 銀(I)錯体 $[\text{M}_6(\text{mnaH})_6]$ ($\text{M} = \text{Cu}$ (1), Ag (2)) (図 1)は結晶状態で溶媒分子を含み, UV 照射下で銀錯体 2 は可視部 ($\lambda_{\text{em}} = 543 \text{ nm}$), 銅錯体 1 は近赤外部 (760 nm) に発光極大を示す. 発光強度は溶媒和結晶状態(I)では非常に強く, 脱溶媒和相(II)では著しく減少するが, 溶媒蒸気雰囲気下(III)にしばらく静置すると溶媒蒸気を再び取り込むことで回復する (図 2). 溶媒和相, 脱溶媒相いずれも結晶性で溶媒の吸脱着による結晶-結晶相転移が観測された. 溶媒和結晶では錯体と溶媒との水素結合により錯体が溶媒分子に囲まれることで熱振動による無輻射失活が抑制され強発光を示すと示唆される.

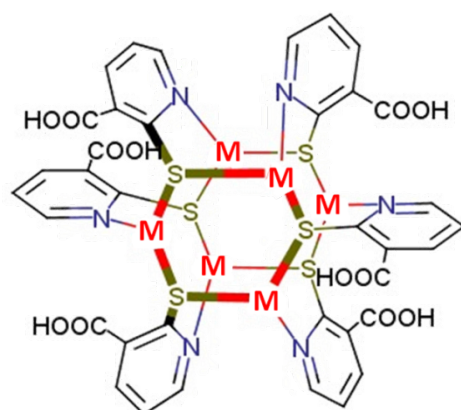


図 1. $[\text{M}_6(\text{mnaH})_6]$ の構造

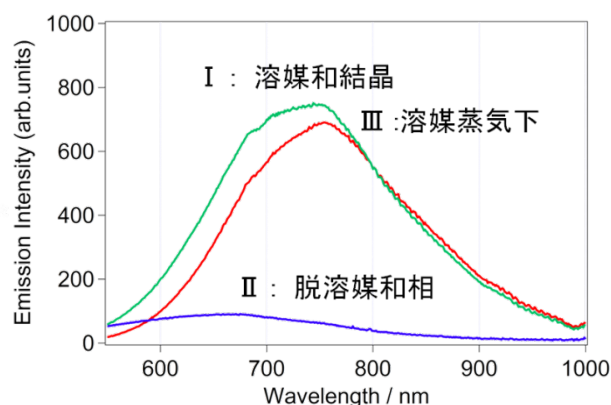


図 2. $[\text{Cu}_6(\text{mnaH})_6]$ (1) の溶媒脱着による発光スペクトル変化