

発光性多核亜鉛錯体におけるハロゲン相互作用を利用した燐光の発現

(東理大理) ○高津悠太・小林文也・田所 誠

Phosphorescence Associated with Halogen Interactions in Luminescent Zn(II) Clusters
(Department of Chemistry, Faculty of Science, Tokyo University of Science) ○Yuta Takatsu,
Fumiya Kobayashi, Makoto Tadokoro

Luminescent Zn(II) clusters $[\text{Zn}_4\text{L}_4(\mu_3\text{-OMe})_2\text{X}_2]$ ($\text{X} = \text{I}$ (**1**), Br (**2**), Cl (**3**), $\text{HL} = \text{methyl-5-Iodo-3-methoxysalicylate}$) were synthesized and its luminescent properties were investigated. Although **1–3** exhibited weak blue emission at room temperature ($\lambda_{\text{max}} = 425\sim 438 \text{ nm}$), the strong green emissions ($\lambda_{\text{max}} = 510\sim 522 \text{ nm}$) were observed at 77 K. The observed temperature-dependent luminescent properties were attributed to the intermolecular halogen interactions.

Keywords : Zinc(II) Cluster; Halogen Interaction; Phosphorescence

近年、臭素やヨウ素原子を介したハロゲン相互作用による発光特性制御が注目を集めている。当研究室では、3-メトキシサリチル酸メチルを配位子として用いた発光性多核亜鉛錯体において、カウンターイオンとしてヨウ素イオンを用いることで固体状態における CH-I 相互作用による外部重原子効果を利用した燐光の発現を初めて達成している。¹⁾ そこで本研究では、配位子に重原子であるヨウ素を導入した新たな配位子を設計し、その亜鉛錯体を合成することによって、ヨウ素原子の導入がもたらす分子構造と集積構造および発光特性への影響について検討した。

5-ヨード-3-メトキシサリチル酸メチルを配位子とした三種類の四核亜鉛錯体 $[\text{Zn}_4\text{L}_4(\mu_3\text{-OMe})_2\text{X}_2]$ ($\text{X} = \text{I}$ (**1**), Br (**2**), Cl (**3**), $\text{HL} = \text{methyl-5-Iodo-3-methoxysalicylate}$) を合成し、単結晶 X 線構造解析および固体発光スペクトル測定を行った。錯体 **1–3** は室温固体状態で弱い紫～青色発光を示したが、77 K では強い緑色発光 (510 nm) が観測された (図 1)。これは配位子のみでは観測されなかったことから、錯体結晶中におけるハロゲン相互作用に起因した強い燐光が発現しているものと考えられる。

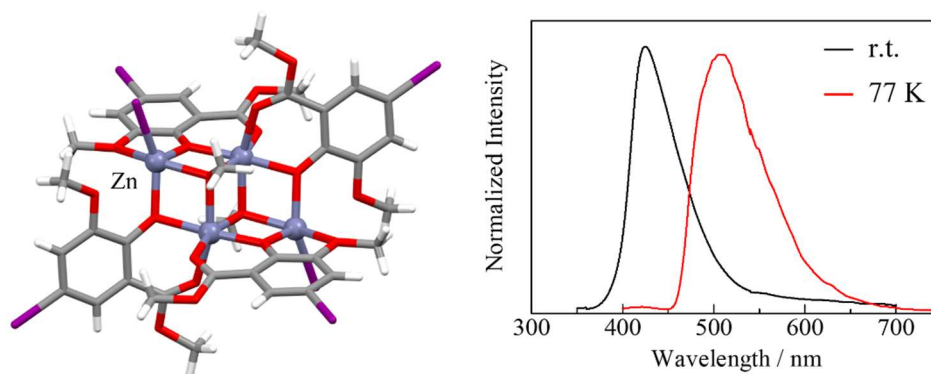


図 1. 錯体 **1** の結晶構造および温度可変発光スペクトル

1) F. Kobayashi, R. Ohtani, S. Teraoka, M. Yoshida, M. Kato, Y. Zhang, L. F. Lindoy, S. Hayami, M. Nakamura, *Chem. Eur. J.*, **2019**, 25, 5875–5879.