

アニール処理による臭化銅(I)錯体の可逆的メカノクロミズム

Reversible Mechanochromism of Copper(I)-bromide Complex due to Annealing

城西大理¹ ○(M1)南山 知花¹, (B)高澤 頼昌¹, 阪田 知巳¹

Josai Univ.¹, °Chika Nanzan¹, Yorimasa Takazawa¹, Tomomi Sakata¹

E-mail: gcm1805@josai.ac.jp

【序】我々は、これまでにポスト OLED 材料として 1,4-ジイソシアノベンゼン (DIB) を配位子とした臭化銅(I)錯体の合成を行い、すり潰し処理後のアセトニトリル浸漬により発光色が回復する発光性メカノクロミズムの可逆性について報告した。^[1,2] 本稿では、溶媒浸漬処理以外の手法としてアニール処理でも発光色の回復を確認したので報告する。

【実験と結果】既報の手法により合成した臭化銅(I)イソシアニド錯体 $[\text{Cu}_2\text{Br}_2(\text{DIB})_2(\text{PPh}_2)_2]_n$ は、^[1] 粉末 X 線構造解析により、空間群 $P2_1/c$ で $\{\text{Cu}_2\text{Br}_2\}$ コアが平面菱形を有する、P-P 結合を介したポリマー錯体であることが分かった (Table 1)。^[3] このポリマー錯体は、波長 350 nm の UV 下においてすり潰しにより発光色が青緑色 ($\lambda_{\text{max}} = 498 \text{ nm}$) から黄色 ($\lambda_{\text{max}} = 529 \text{ nm}$) へ変化する。また、DTA 解析より、135 °C で Cu-C 結合が解離する熱分解を起こすことが分かった。そこで、すり潰し後の錯体を熱分解反応を起こさない 100 °C で 5 時間アニール処理を行った。その結果、前回報告した溶媒浸漬処理と同様に、発光色が回復することが分かった (Fig. 1)。粉末 X 線回折パターンからも、すり潰しにより消失したピークがアニール処理により回復することが確認できた (Fig. 2)。これらの結果から、アニール処理は溶媒浸漬と同様に、すり潰しによりアモルファス化した状態を結晶状態へ復元する「格子の再構成効果」を有することが分かった。

【参考文献】

- [1] 南山, 他, 第 65 回応用物理学会春季学術講演会, 17p-P6-18
 [2] 南山, 他, 第 79 回応用物理学会秋季学術講演会, 20p-PA2-5
 [3] Crystal date for $[\text{Cu}_2\text{Br}_2(\text{DIP})_2(\text{PPh}_2)_2]$ CCDC-1889062

Table 1. Crystal parameter.

	$[\text{Cu}_2\text{Br}_2(\text{DIB})_2(\text{PPh}_2)_2]_n$
Crystal system, space group	Monoclinic, $P2_1/c$
a, b, c (Å)	14.145(9), 8.911(6), 13.211(8)
α, β, γ (deg)	104.29(5), 90, 90
V (Å ³)	1613.7(18)
Density (g/cm ³)	1.880
Z	4
Rwp	0.1151
S	4.1944

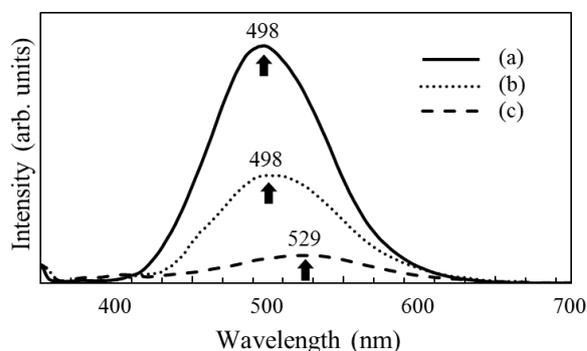


Fig. 1 Emission spectra (a) before grinding, (b) after grinding and (c) after annealing.

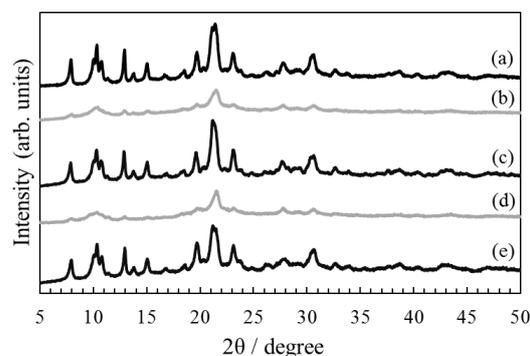


Fig. 2 PXRD patterns of (a) initial powder, (b) after first grinding, (c) after dipping, (d) after second grinding, (e) after annealing.