

## 銅(I)多核錯体の結晶構造における水素結合ネットワーク構築と外部刺激による発光応答性

(兵庫県立大学院理) ○須原 凜・小澤 芳樹・高原 一真・阿部 正明

Construction of hydrogen-bonding network in the crystalline state on multinuclear copper(I) complexes and photoemission responsiveness via external stimuli (*Graduate School of Science, University of Hyogo*) ○Rin Suhara, Yoshiki Ozawa, Kazuma Takahara, Masaaki Abe

External stimuli-responsive photoluminescent compounds have gained attention for potential applications in sensing and optical switching materials. In this study, we investigated photoluminescent multinuclear iodo-copper(I) complexes using pyridine-derived ligands and examined their luminescence response to temperature and solvent vapor stimuli.

Three structurally distinct multinuclear Cu(I) complexes were obtained from a reaction mixture of CuI and nicotinamide (na) in DMF solvent (Fig. 1). For double-ladder-type  $\{[\text{Cu}_2\text{I}_2(\text{na})]\cdot\text{DMF}\}_\infty$  (**2**) and cuban-type  $[\text{Cu}_4\text{I}_4(\text{na})_4]\cdot 2\text{DMF}$ , solvent inclusion via hydrogen-bonded networks was observed. Solvent-desorbed complex **2** shows remarkable emission enhancement upon DMF adsorption (Fig. 2). Complexes **1** to **3** show different emission colors and thermochromic behavior (Fig. 3). These results highlight the diverse emission responses of Cu(I) complexes depending on solid-state structural variations.

Keywords: *Multinuclear iodo-copper(I) complexes, Hydrogen-bonding network, Vapor induced emission enhancement*

外部刺激に応答して発光特性を変化させる化合物は、スイッチング材料や分子センサーへの応用が期待され、近年注目を集めている。本研究では、ピリジン誘導体を配位子とする発光性の銅(I)多核錯体を用い、外部刺激に対する発光応答を検討した。

ヨウ化銅とニコチンアミド(na)をジメチルホルムアミド(DMF)中で反応させると、骨格構造の異なる3種類の発光性ヨウ化銅(I)多核錯体 $\{[\text{CuI}(\text{na})]\}_\infty$  (**1**),  $\{[\text{Cu}_2\text{I}_2(\text{na})]\cdot\text{DMF}\}_\infty$  (**2**),  $[\text{Cu}_4\text{I}_4(\text{na})_4]\cdot 2\text{DMF}$  (**3**) (Fig. 1)を得た。3つの錯体ともアミド基を含む水素結合によりネットワーク構造を形成している。錯体**2**と**3**では、水素結合によるDMF分子の包接が確認された。錯体**2**ではDMF分子の吸脱着によって発光強度が約30倍変化する発光スイッチング現象が観察された(Fig. 2)。また温度変化によって発光挙動が可逆的に変化する発光サーモクロミズムが確認された(Fig. 3)。温度や溶媒蒸気に対する発光応答は、3つの結晶でそれぞれ異なる挙動を示した。本発表では、外部刺激に対する発光応答と結晶構造との関連性について報告する。

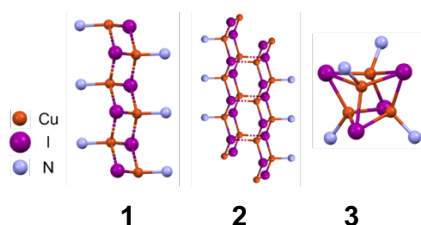


Fig. 1. Structures of **1** to **3**

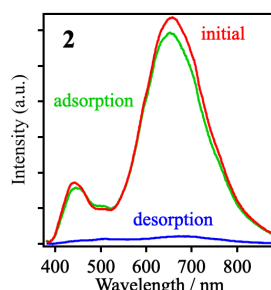


Fig. 2. Vapor-induced emission enhancement of **2**.

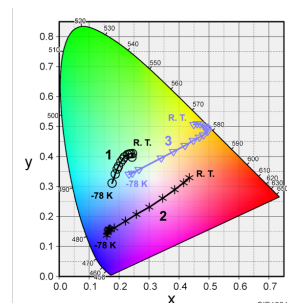


Fig. 3. Emission thermochromism of **1** to **3**.