

遠隔立体効果による銅(I)多核錯体の発光色スイッチング

(京大院工) ○小柴 今日子・杉安 和憲・渡邊 雄一郎

Luminescence switching of tetranuclear copper(I)-pyrazolate complexes through a remote steric control (¹*Graduate School of Engineering, Kyoto University*) ○Kyoko Koshiba, Kazunori Sugiyasu, Yuichiro Watanabe

Luminescent multinuclear metal complexes have been studied intensely for their attractive optical properties induced by metallophilic interactions. These optical properties strongly correlate with their multinuclear complex structure formed by metal ions. In this study, we develop luminescent tetranuclear copper(I) complex systems with emissions whose colors can be changed by the conformation of propyl substituents of pyrazole ligands and positions of Cu₄ core ions (**Cu₄(*n*-Pr-pz)₄**). By tuning extrinsic physical and chemical stimuli (i.e. heat, and solvent vapor treatment), polymorphs of **Cu₄(*n*-Pr-pz)₄** with different luminescent wavelengths emerge that allow emission switching behavior from blue ($\lambda_{\text{em}} = 480 \text{ nm}$) to yellow ($\lambda_{\text{em}} = 550 \text{ nm}$).

Keywords : conformational polymorphism; stimuli-responsiveness; vapochromism; luminescent material; metallophilic interaction

11 族遷移金属間相互作用を有する多核金属錯体は、高効率リン光発光や刺激応答性発光など興味深い光物性を有する¹⁾。その光物性は、金属イオンが形成する多核構造に強く影響を受ける。本研究では、プロピル基を有するピラゾールを配位子にもつ銅(I)四核錯体(**Cu₄(*n*-Pr-pz)₄**)²⁾を合成した。複数の配座をとりうるプロピル基を導入することで、四核錯体の立体構造変化を可能にした。

Cu₄(*n*-Pr-pz)₄ の固体粉末は、紫外光照射下で青色発光($\lambda_{\text{em}} = 480 \text{ nm}$, 構造 **1**)を示した。得られた粉末に外部刺激を加えることによって緑色発光($\lambda_{\text{em}} = 540 \text{ nm}$, 構造 **2**)と黄色発光($\lambda_{\text{em}} = 550 \text{ nm}$, 構造 **3**)を示す粉末へ可逆的に変化することを見出した (**Fig. 1**)。単結晶 X 線構造解析の結果、プロピル基の配座変化と多核構造の変化によって発光色のスイッチングが生じることを明らかにした。

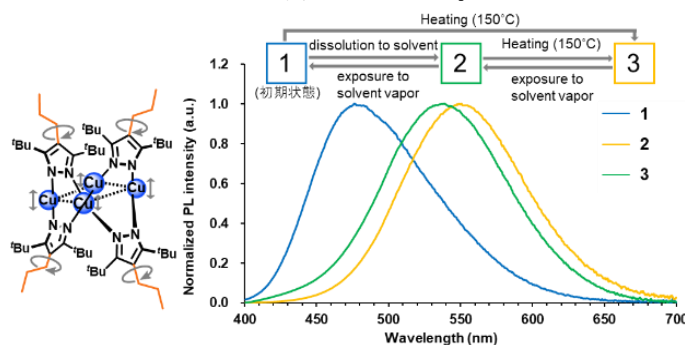


Fig. 1 Molecular design and the PL spectrum changes of **Cu₄(*n*-Pr-pz)₄** induced by external stimuli

1) P. C. Ford et al., *Chem. Rev.* **1999**, 99, 3625. 2) K. Fujisawa et al., *Inorg. Chim. Acta*, **2010**, 363, 2977; H. V. R. Dias, M.A. Omary et al., *Dalton Trans.*, **2019**, 48, 14979; Y. Watanabe et al. *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, 144 (23), 10186