

## ピリジルチアゾール配位子を持つハロゲン架橋銅(I) 二核錯体の合成、構造と固体発光サーモクロミズム

(兵庫県立大院物質理) ○梶原 光稀・松田 雄貴・阿部 正明

Synthesis, structures, and solid-state thermochromic luminescence of novel halide-bridged dicopper(I) complexes supported by pyridyl-thiazole ligands (*Graduate School of Material Science, University of Hyogo*) ○Koki Kajiwar, Yuki Matsuda, Masaaki Abe

Rhombic-shaped, halide-bridged dicopper(I) complexes  $[\text{Cu}_2\text{I}_2\text{L}_2]$  (L = bidentate chelate ligand) attract significant attention recently due to their possibility for novel OLED phosphorescence materials in place of heavy transition-metal complexes such as Ir(III) or Pt(II). Some dicopper(I) complexes exhibit thermally activated delayed fluorescence (TADF). In this study, we have synthesized a novel series of halide-bridged dicopper(I) complexes, **1–4**, by use of a new chelate ligand containing pyridyl and thiazole groups ppt-R (R = H, OMe, Br, and CN). All of the molecular structures were determined by single-crystal X-ray structure analysis. Complexes **1–4** were isolated as red crystals by gentle mixing of solutions containing CuI and ppt-R. Upon UV excitation, these complexes showed broad solid-state luminescence at room temperature ranging from 678 to 731 nm. We have found strong substituent-dependent behavior in their thermochromic luminescence including luminescence peak-energy shift and intensity change. The luminescence lifetimes and the results of TD-DFT calculations will also be discussed.

**Keywords:** phosphorescence; TADF; copper(I); thermochromic luminescence; OLED

菱形骨格を持つヨウ素架橋銅(I) 二核錯体 $[\text{Cu}_2\text{I}_2\text{L}_2]$  (L は二座キレート配位子など) は近年、Ir(III) や Pt(II) など貴金属イオンから成る金属錯体に代わる新しい OLED 用 燐光材料として活発に研究されている。また $[\text{Cu}_2\text{I}_2\text{L}_2]$ 型の錯体には熱活性化遅延蛍光 (TADF) を示すものも知られており、その発光挙動や光物理過程に及ぼす配位子効果の検討は重要である。本研究では、キレート配位子 L としてピリジル基およびチアゾール基を併せ持つ二座キレート配位子 ppt-R (R = H, OMe, Br, CN) を用いて、新しい Cu(I) 二核錯体 **1–4** を合成し、その分子構造を単結晶 X 線構造解析により決定した。錯体 **1–4** はヨウ化銅 CuI と配位子 ppt-R をそれぞれ溶かした溶液を室温で静かに混合することで数秒から数日かけて赤色結晶として得られる。これらの錯体はいずれも紫外光照射により室温にて 678 から 731 nm の波長領域にブロードな固体発光ピークを与えた。発光スペクトルの温度依存性を検討したところ、発光ピーク位置のシフトと強度変化には顕著な置換基依存性が見出された。その原因について TD-DFT 計算、発光寿命測定等により考察した。