

ジエチルジチオホスフェート-ジホスフィン混合配位型 d10 金属錯体の構造と発光特性

(山梨大教育) ○佃 俊明・○中坪 大貴

Synthesis and Luminescent Properties of Heteroleptic d10 Metal Complexes Containing Diethyldithiophosphate and Diphosphines

(Faculty of Education, University of Yamanashi) ○Toshiaki Tsukuda, Hirotaka Nakatsubo

We prepared heteroleptic Cu(I) and Ag(I) complexes containing diethyldithiophosphate which has ability to apply various coordination modes, and identified the structure and spectroscopic properties. In Cu(I) complex, dithiophosphato ligand behaves as a bidentate chelating ligand, although it acts as a bridging ligand in Ag(I) complex. Both complexes showed luminescence originating from coordinated diphosphines.

Keywords : dithiophosphate; d10 metal complexes; coordination modes; single crystal X-ray analysis; luminescent mechanochromism

当研究室ではこれまで *o*-bis(diphenylphosphino) benzene (dppbz) が配位した d10 金属錯体の発光性メカノクロミズム挙動について明らかにしてきた。本講演では、図 1 のように様々な配位モードをとる可能性のあるジエチルジチオホスフェート配位子 ($(\text{EtO})_2\text{PS}_2^-$) を用いた、ジホスフィンとの混合配位型銅(I)もしくは銀(I)金属錯体を合成し、その構造と分光学的性質について明らかにした。

これらの錯体は、酸化銅(I)もしくは酸化銀(I)と dppbz、ジチオリン酸ジエチルとの反応により得られる。銅(I)錯体では黄色の固体が得られ、X 線構造解析の結果、ジチオホスフェート配位子は 4 員環キレート型の二座配位子としてふるまい、単核錯体であることが分かった。一方、銀(I)錯体では、図 2 に示す通り、一方は単座硫黄架橋配位子として、他方は両座架橋配位子としてそれぞれ作用した二核構造となることが分かった。

固体状態では、銅(I)錯体は 501 nm 付近に発光極大を持つ青緑色発光を、銀(I)錯体は 472 nm 付近に発光極大を持つ青色の発光を示すことが分かった。これまでの報告より、これは dppbz への電荷遷移によるものと考えられる。銀(I)錯体については、すりつぶすことにより、発光色が緑色に変化する発光性メカノクロミズム挙動を示した。

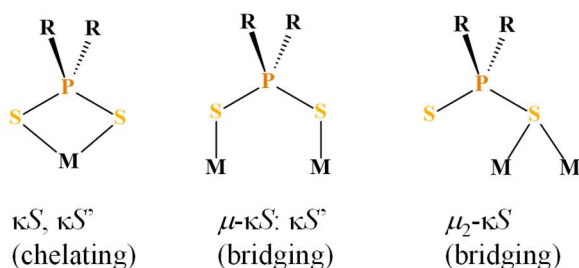


図 1 : ジチオホスフェート配位子の配位モード

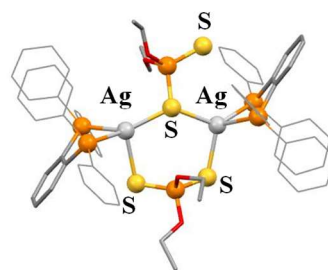


図 2 : Ag(I)錯体の構造