

カルボキシエチルホスフィンを配位子とする CuI 錯体の発光特性

Luminescent Properties of Copper(I) Iodide Complex with Carboxyethylphosphine as Ligand

城西大学¹ ◯高澤 頼昌¹, 南山 知花¹, 阪田 知巳¹

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

E-mail: gcm1904@josai.ac.jp

【序】近年、OLED 用材料として Ir や Pt などの貴金属の代わりに比較的埋蔵量が多く毒性の低い Cu(I) を用いた発光錯体の研究が盛んに行われている。HSAB 則によれば Cu(I) は柔らかい酸であり、柔らかい塩基であるホスフィン類との錯形成が容易と考えられ、ホスフィン類を配位子とした Cu(I) 錯体の研究は精力的になされている。特に CuI トリフェニルホスフィン錯体は機械刺激によって Cu₄I₄ クラスターの構造が変化し、その発光色を約 100 nm レッドシフトさせることが報告されている^[1]。本研究では、トリフェニルホスフィンの一つのフェニル基をカルボキシエチル基に代えた (2-Carboxyethyl)diphenylphosphine (Hdppa) を配位子とする CuI 錯体に注目し^[2]、カルボキシル基の効果について検討したので結果を報告する。

【実験・結果】CuI と Hdppa をモル比 1:1 で混合した CH₃CN 溶液を室温で 72 時間攪拌することにより Fig. 1 に示す [CuI(Hdppa)]_n 錯体を収率 82% で得た。本錯体をすり潰すことで発光波長が 536 nm から 543 nm へ長波長シフトし、更に CH₃CN 浸漬により元に戻る可逆的な発光性メカノクロミズム特性を確認した。これまでに報告されている CuI トリフェニルホスフィン錯体類と比較して極大波長の変化は 7 nm と小さいことが分かった。これはカルボ

キシル基間の水素結合を介した二量化によって外部刺激による Cu₄I₄ クラスターの構造変化が制限されたためと予想された。また、Fig. 2 に示す粉末 X 線構造解析 (PXRD) の結果から、すり潰しにより不均一化した結晶構造が CH₃CN 浸漬によって回復することが示された。この結果から、メカノクロミズムは結晶構造の変化に起因することが分かった。

[1] B. Huitorel, et al., *Inorg. Chem.*, 2017, **56**, 12379.

[2] X-C. Shan, et al., *Chem. Commun.*, 2013, **49**, 10227.

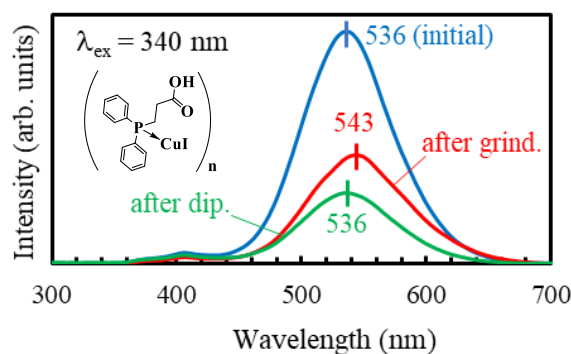


Fig. 1 Emission spectra of [CuI(Hdppa)]_n.

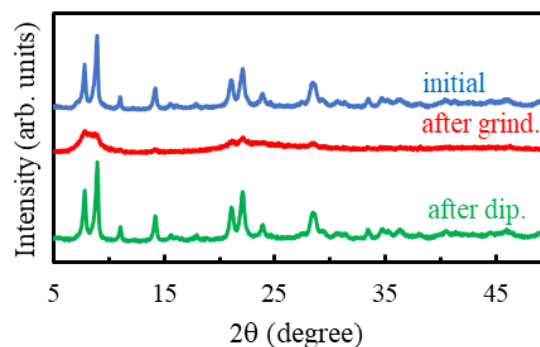


Fig. 2 PXRD patterns of [CuI(Hdppa)]_n.