

キラルなジホスフィン配位子とねじれジイミン配位子を有する発光性銅(I)錯体のキラル分光特性評価

(成蹊大学) ○石川 裕理・山崎 康臣・坪村 太郎

Chiral spectroscopy characterization of luminescent copper(I) complexes with a chiral diphosphine ligand and a twisted-diimine ligand

(Seikei University) Yuri Ishikawa¹, Yasuomi Yamazaki, Taro Tsubomura

Circularly polarized luminescence (CPL) has been well known as one of the distinct properties of chiral metal complexes. CPL attracts attention in recent years¹ because it provides information on the properties in the lowest excited state.

In this paper, we synthesized some luminescent copper(I) complexes bearing a chiral diphosphine ligand (P^P) and a twisted-bipyridine ligand (N^N) and investigated their photophysical properties and chiroptical properties in detail. The complexes **1A**, **2A**², **3A**, **4A**, **1B**, **2B**, **4B** shown below were studied (Fig. 1). CPL spectra were measured in CH₂Cl₂ solution, and g_{CPL} values were culculated from the spectra. Case of the DIOP-complexes, there was a correlation between the absolute g_{CPL} values and the dihedral angles in the diimine ligands (**1A** < **2A** < **3A** < **4A**). The tendency matched with the calculated results by DFT and TD-DFT calculations. Case of the BINAP-complexes, a decrease in the emission intensity and an increase in the g_{CPL} values compared with the DIOP-complexes were observed.

Keywords : Copper(I) complexes; Circularly Polarized Luminescence; Diphosphine Ligand; Diimine Ligand

キラルな金属錯体が示す性質の1つとして、円偏光発光(CPL)が知られている。CPLは発光励起状態の構造に基づいた情報を提供することから、近年注目されている¹。

本研究では、キラルな P^P 配位子とねじれが生じるビピリジン誘導体を含む新規の発光性銅(I)錯体を合成した。それらの発光特性や CPL 特性について詳しく調査を行った。以下に示す錯体 **1A**, **2A**², **3A**, **4A**, **1B**, **2B**, **4B** を合成し、CH₂Cl₂ 中で CPL 測定を行った。ジイミン配位子内の2つのピリジン環の二面角(θ)と|g_{CPL}|値の相関関係が観測された(**1A** < **2A** < **3A** < **4A**)。この結果は、

DFT および TD-DFT 計算とも良く一致する。また、DIOP 系錯体と比べ BINAP 系錯体の方が、発光強度は減少したが、g_{CPL} 値の増大が見られた。

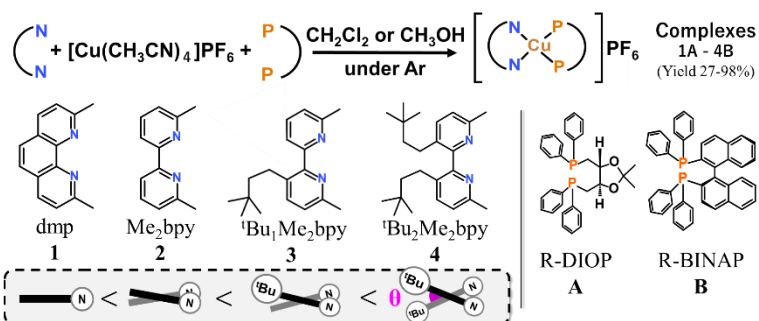


Fig. 1. Synthesis of copper(I) complexes

1) E. Braker, *et. al.*, *Chem. Eur. J.*, **2021**, 5, 902.

2) M. Nishikawa, *et al.*, *Dalton Trans.*, **2015**, 44, 411.