

カルボン酸置換基を導入したサロフェン型 Pt(II)錯体の低分子有機物を用いた発光特性制御

(城西大理) ○藤井 駿¹・栗田 直弥¹・仲谷 学¹

Control of luminescence property of salophen-type Pt(II) complexes with carboxyl group by small organic molecules (¹Josai University) ○Shun Fujii,¹ Naoya Kurita,¹ Manabu Nakaya¹

Salophene-type complexes have been investigated extensively because of their easy modification and their diverse functionalities depending on the metal ion species.^[1]

In this study, we focused on the carboxylic acid substituent, which have selective dimerization feature and anionic properties under basic conditions, and synthesized salophene-type Pt(II) complexes with various numbers and positions of carboxylic acid substituents (Fig. 1a). Since the salophene-type Pt(II) complexes exhibit various luminescent properties based on the external environment, we investigated the control of the luminescent properties by the concentration change, pH change and addition of small organic molecules. The salophene Pt(II) complex with two carboxylic acid substituents (**Pt-1**) exhibited a blue shift dependent on the complex concentration under basic conditions. Further, the luminescence measurements with the addition of small organic molecules such as trimesic acid and isophthalic acid, showed systematic spectral changes depending on the ratio of the additional molecules (Fig. 1b).

Keyword : Salophen-type Pt(II) complex; Supramolecular chemistry; Luminescence

サロフェン型錯体は、置換基の導入が容易であり、金属種に応じた多彩な機能性を持つことから、これまでに多くの研究が行われている^[1]。本研究では、選択的な二量体形成や塩基性条件でのアニオン性な性質を有するカルボン酸置換基に着目し、カルボン酸置換基の数と導入位置を様々にしたサロフェン型 Pt(II)錯体を合成した。サロフェン型 Pt(II)錯体は、外部の環境変化によって様々な発光特性を示すことから、pH 変化や低分子有機化合物の添加などによる発光特性の制御を検討した。

カルボン酸置換基を2つ導入した Pt(II)錯体(**Pt-1**)では、単結晶 X 線構造解析によりその構造と集積状態を明らかにした (図 1 a)。錯体分子は、Pt-Pt 間相互作用と π - π 相互作用によって二量体ごとにスタッキングしており、カルボン酸による相互作用によって1次元に広がっていた。発光特性評価では、**Pt-1** は水や塩基性条件下で錯体濃度に依存したブルーシフトを示すことが分かった。また、カルボン酸置換基をもつ低分子有機物であるトリメシン酸 (BTC)、イソフタル酸 (Iso)、テレフタル酸 (Tere) を加えた発光測定では、添加量に沿ったスペクトルの変化が確認された。これは、カルボン酸間の相互作用による集積化の違いが影響していると考えられる (図 1 b)。

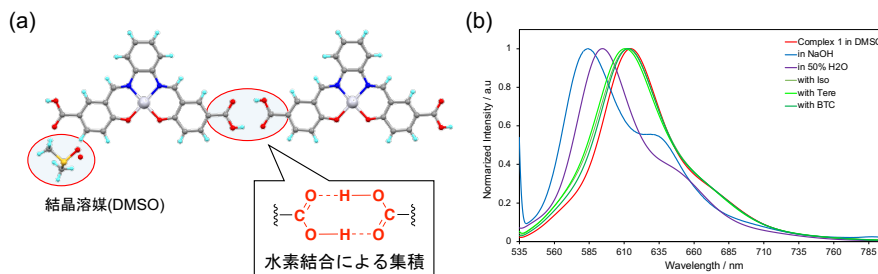


図 1 (a) Pt-1 の水素結合を利用した集積様式 (b) 様々な条件での **Pt-1** (20 μ M) の発光スペクトル

[1] J. Cheng, X. Ma, Y. Zhang, J. Liu, X. Zhou, H. Xiang, *Inorg. Chem.* **2014**, 53, 3210-3219.