

ピリジル含有トリアリールメチルラジカルの銀(I)イオンとの錯形成挙動と発光増強

(分子研¹・JST さきがけ²) ○壬生 託人¹・松岡 亮太¹・草本 哲郎^{1,2}

Complexation behavior and luminescence enhancement of a pyridyl-containing triarylmethyl radical with silver(I) (¹IMS, ²JST-PRESTO) ○Takuto Mibu,¹ Ryota Matsuoka,¹ Tetsuro Kusamoto^{1,2}

Luminescent radicals, which exhibit fluorescence from the lowest doublet excited state, have been attracting much attention in recent years. Our group have reported various luminescent triarylmethyl radicals containing pyridyl groups such as PyBTM (Fig. a) and the enhancement of these luminescence properties by coordination to metal ions such as gold(I), zinc(II), etc.¹⁻²). In this study, we investigated the complexation behavior of PyBTM with silver(I). Two PyBTM molecules coordinated to a silver(I) ion in the crystalline state (Fig. b), whereas PyBTM forms a 1:1 complex with silver(I) in solution, as suggested by the titration experiment (Fig. c). In addition, as the added silver(I) ion increased, the photoluminescence intensity increased and the maximum emission wavelength was redshifted (Fig. d). These results indicate the luminescence enhancement of the radical by complexation with silver(I).

Keywords : radical; luminescence; metal complexes; silver(I)

発光性ラジカルはその励起二重項状態からの発光に基づき、高効率 EL などへの応用が期待される有用な化合物群である。当グループでは PyBTM (Fig. a) などのピリジル基を含む発光性トリアリールメチルラジカル群を合成し、これらの金(I)や亜鉛(II)イオンなどへの錯形成に伴う発光特性の向上を明らかにしてきた¹⁻²⁾。本研究では PyBTM と銀(I)イオンの錯形成挙動と光学特性の相関について調査した。

結晶中では銀(I)イオンと PyBTM が 1:2 のモル比で錯形成していることが明らかになったが(Fig. b)、溶液中での滴定実験の結果、吸収スペクトルに等吸収点が観測され、銀(I)イオンと PyBTM が 1:1 のモル比で錯形成していることが示唆された(Fig. c)。また銀(I)イオンの当量増加に従い、発光の強度増加及び長波長シフトが観測され、ラジカル配位子の錯形成に伴う発光増強が明らかとなった(Fig. d)。

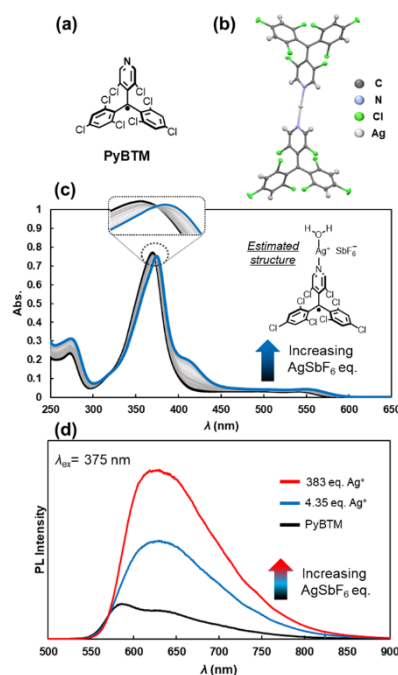


Fig. (a) Chemical structure of PyBTM. (b) Crystal structure of [Ag(PyBTM)₂]⁺ at 123 K. The SbF₆⁻ counter anion is omitted for clarity. (c) Absorption spectral change of PyBTM (30 μM) upon the addition of AgSbF₆ (0–4.8 eq.) in CH₂Cl₂ at r.t. (d) Emission spectral change of PyBTM (30 μM) upon the addition of AgSbF₆ in CH₂Cl₂ at r.t.

1) Y. Hattori, T. Kusamoto and H. Nishihara, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 3731–3734.

2) Y. Hattori, S. Kimura, T. Kusamoto, H. Maeda and H. Nishihara, *Chem. Commun.*, **2018**, *54*, 615–618.