

ピラゾラト配位子の種類および位置制御による白金—銀混合金属錯体の合成と光物性

(長崎大院工) ○楊 益鳴・堀内 新之介・作田 絵里・有川 康弘・馬越 啓介
 Synthesis and luminescent properties of platinum-silver mixed metal complexes by controlling the geometry of precursor Pt complex having pyrazolate ligands
 (Graduate School of Engineering, Nagasaki University) ○ Yiming Yang, Shinnosuke Horiuchi, Eri Sakuda, Yasuhiro Arikawa, Keisuke Umakoshi

Here we report rational synthesis of asymmetric Pt(II) complex having two different pyrazole ligands, 3,5-dimethylpyrazole (Me₂pzH) and 3-*t*-butylpyrazole (^tBupzH), and the reaction with Ag(I) ion, leading to the formation of Pt₂Ag₂ complexes. Interestingly, Z-shaped isomer of Pt₂Ag₂ complex was selectively obtained from the asymmetric Pt(II) complex.

The structures of these complexes were investigated by ¹H NMR spectroscopy and X-ray crystallographic analysis. The luminescence studies and TD-DFT calculations of the complexes showed that the excited states involved in the luminescence were mainly attributed to the MLCT transitions from the Pt to the ppy ligand and the π - π^* transitions of the ppy ligand, while the contributions of the pyrazolato ligands and Ag atoms were small.

Keywords : heteropolynuclear complex; luminescence; geometrical isomer

本研究では、N[^]C キレート配位子として ppy (2-phenylpyridine) を有し、架橋配位子に異なる 2 種類のピラゾラト配位子 Me₂pz (3,5-dimethylpyrazolate) および ^tBupz (3-*t*-butylpyrazolate) が配位した単核白金錯体を用いて、混合金属錯体を合成し、錯体の構造及び光物性を調査した。

^tBupzH 配位子が ppy 配位子上の窒素のトランス位に配位し、もう 1 つの Me₂pzH 配位子が窒素のシス位に配位した単核白金錯体 **2a** を用いて Ag イオンと反応させると、Z 型の Pt₂Ag₂ 錯体 **3a** が得られた (Figure 1)。**3a** の構造は、X 線構造解析により決定した。得られた Pt₂Ag₂ 錯体は固体状態で黄色発光 (λ_{max} =522nm, Φ =35%) を示した。TD-DFT 計算の結果から、Pt₂Ag₂ 錯体の発光に関与する励起状態は主に Pt から ppy 配位子への MLCT 遷移と ppy 配位子の π - π^* 遷移であり、ピラゾラト配位子および Ag 原子の寄与は小さいことが分かった。

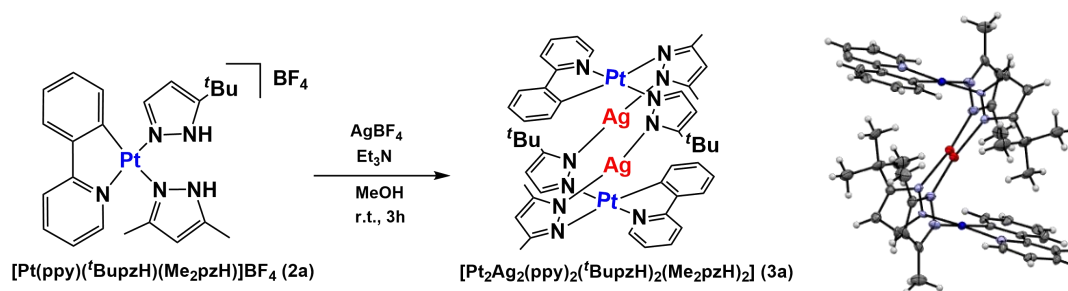


Figure 1. Synthesis and ORTEP drawing of Pt₂Ag₂ complex **3a** having two different pyrazolate ligands (50% probability)