

{(Ph₂p_z)₃Ag₂} ユニットがトランスキレート配位した PdAg₄ 錯体の合成と光物性

(長崎大院工¹, 九産大²) ○木下 佳奈¹, 長野 志保¹, 堀内 新之介¹, 作田 絵里¹, 中尾 嘉秀², 有川 康弘¹, 馬越 啓介¹

Synthesis and photophysical properties of PdAg₄ complex having trans-chelated {(Ph₂p_z)₃Ag₂} units (¹Graduate School of Engineering, Nagasaki University, ²Kyushu Sangyo University)
Kana Kinoshita,¹ Shiho Nagano,¹ Shinnosuke Horiuchi,¹ Eri sakuda,¹ Yoshihide Nakao,² Yasuhiro Arikawa,¹ Keisuke Umakoshi¹

We have developed synthetic methods of Pt(II)-Ag(I) heteropolynuclear complexes containing pyrazolate bridging ligands and studied their photophysical properties. In contrast to the rich photochemistry of Pt^{II} and Pt^{II}-based heteropolynuclear complexes, photophysical properties of Pd^{II}-based heteropolynuclear complexes have been still unexplored. Herein we show synthesis and photophysical properties of PdAg₄ complex having 3,5-diphenylpyrazolato (Ph₂p_z) ligands. The X-ray analysis of the PdAg₄ complex revealed that {(Ph₂p_z)₃Ag₂} units coordinated toward the Pd(II) ions in a trans-chelating fashion and the PdAg₂ triangular cores were sandwiched by two phenyl moieties of the Ph₂p_z ligands. The PdAg₄ complex showed photoluminescence ($\lambda_{\max}$ = 689 nm, Φ = 8%) in the solid state.

Keywords: polynuclear complex; luminescent property; palladium; structure

当研究室では、白金と貨幣金属イオンをピラゾラト配位子が架橋した混合金属錯体の光物性について報告してきた¹⁾。一方で、Pd イオンは Pt イオンと同族でともに 2 価で平面 4 配位構造をとるが、Pd 錯体を用いた発光性混合金属錯体の研究例は少ない。例えば、配位子に Me₂p_zH を用いた場合、[Pd₂Ag₄(Me₂p_z)₈]が生成し、固体状態で赤色発光を示すことが報告されている($\lambda_{\max}$ = 579 nm, Φ = 1%)²⁾。本研究は、配位子に Ph₂p_zH を用いた Pd-Ag 混合金属錯体の合成と得られた錯体の発光特性を調査した。

[Pd(CH₃CN)₄](BF₄)₂ に 4 当量の Ph₂p_zH を 1 時間反応させ、さらに 2 当量の Ph₂p_zH、4 当量の AgBF₄、7 当量の Et₃N を反応させると、[Pd{(Ph₂p_z)₃Ag₂}₂]と [Ag₃(Ph₂p_z)₃]の混合物が得られた。PdAg₄ 錯体と Ag₃ 錯体は溶解度に差があったため、結晶化で分離し、PdAg₄ 錯体を収率 25%で単離した。X 線構造解析より、得られた錯体の構造を確認した(Figure 1)。得られた PdAg₄ 錯体の発光特性を調べたところ、固体状態室温で赤色発光を示した($\lambda_{\max}$ = 689 nm, Φ = 8%)。

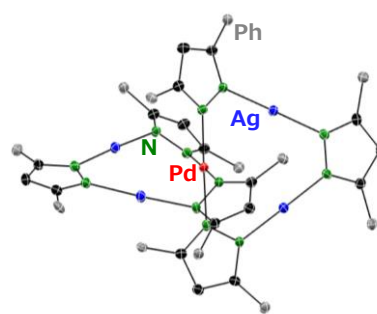


Figure 1. [Pd{(Ph₂p_z)₃Ag₂}₂] の X 線構造

1) S. Horiuchi, K. Umakoshi, *Chem. Rec.*, **2021**, 21, 469-479.

2) G. Attilio A. et al., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1996**, 1351-1357.