

ハーフランタン型白金(II)2核錯体の 高圧印加による発光挙動の調整

(兵庫県立大院理¹) ○土谷 到¹・小澤 芳樹¹・阿部 正明¹

Tuning the luminescence behaviour of half-lanthanum dinuclear Pt(II) complexes by applying high pressure (¹Graduate School of Science, University of Hyogo) ○Itaru Tsuchiya¹, Yoshiki Ozawa¹, Masaaki Abe¹

The ability of molecular crystals and solid-state materials to change their luminescence properties upon external stimuli has attracted much attention. In this study, the effect of hydrostatic pressure on solid-state luminescence was investigated for the half-lanthanum dinuclear Pt(II) complex [Pt(ppy)(C_n-bimt)]₂ (*n* = 0-6), where the intermetallic distance can be controlled. The luminescence properties of the complexes were measured under high pressure using a diamond anvil cell (DAC). Under ambient pressure, the complex with *n* = 0 showed phosphorescence at 624 nm which was red-shifted to 659 nm with increasing pressure (5.8 GPa). This result suggests that the intramolecular Pt-Pt distance shrinks under high pressure, affecting the photoexcited state. The relationship between luminescence properties and hydrostatic pressure will be investigated for other derivatives (*n* = 1-6), and the effect of alkyl chain length will be discussed. This work shows an enormous possibility of hydrostatic pressure to control molecular luminescence with tuning deformation of structures and crystal packing.

Keywords: *Diplatinum(II) complexes, Photoluminescence, Pt-Pt interaction, High pressure*

分子結晶や固体材料の発光特性が外部刺激で変化する性質は、機能性材料の設計や応用において注目されている。本研究では、従来のすりつぶし刺激に代わり、静水圧を印加することで分子構造や結晶パッキングを可逆的に変形させ、発光特性を制御することを目指した。対象としたのは、金属間距離を制御可能なハーフランタン型 Pt(II)二核錯体[Pt(ppy)(C_n-bimt)]₂ (*n* = 0-6)である。この錯体では、分子内に向き合う2つの{PtL}フラグメントの間でMO相互作用が生じるため、{PtL}間の距離や配向に依存して電子状態や発光特性が変化することが知られている。¹⁾²⁾これに基づき、静水圧による結晶パッキングの歪みがPt間距離や面間角度に影響し、結果として固体発光特性が変調されることを期待した。高圧下の固体発光特性の測定にはダイヤモンドアンビルセル(DAC)を用い、圧力を昇降させることで発光スペクトルを取得した。*n* = 0の錯体は常圧下で624 nmのリン光を示したが、圧力を増加させると発光波長が低エネルギー側にシフトし、5.8 GPaでは659 nmに達した。この赤方偏移は、高圧下でPt間距離が収縮した結果であると考えられる。また、本研究では他の誘導体(*n* = 1-6)についても同様の実験を行い、アルキル鎖の長さによる圧力応答性の違いや発光特性への影響を調査した。これらの結果を基に、分子設計と外部刺激を組み合わせた発光制御の新たな可能性について議論する。

【文献】 1) M. Kato *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 3183.

2) M. Han *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 10908.

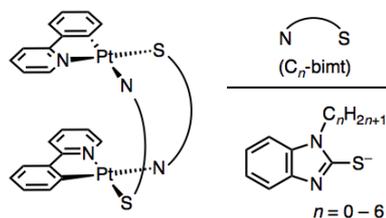


図1. 本研究で対象とするハーフランタン型 Pt(II)二核錯体と架橋配位子