

白金(II)錯体の発光色チューニング

金属に配位子が結合した金属錯体は、光・熱に対して安定であるとともに強い発光特性を示すため、有機 EL の発光材料としての研究開発が盛んに行われている。周期表にあるように金属は高々数 10 種類であるが、有機化合物である配位子は炭素、窒素、酸素、水素原子の組み合わせにより自由な分子設計ができることから、それらのハイブリッドとして膨大な数の金属錯体を合成することができる。その中からディスプレイに要求される赤(R)、緑(G)、青(B)色に発光するリン光材料として最適なものを探索することが重要な研究テーマの一つとなっている。特に重原子を含む錯体、たとえば Ir(ppy)₃ (Hppy = フェニルピリジン)は盛んに研究されているものの代表例である。我々は、Ir(III)と同様に室温で強いりん光を発する Pt(II)錯体の発光色について研究してきた。本稿では、N⁺C⁻N 型 3 座配位子をもつ Pt(II)錯体の多色発光について記述する。このタイプの錯体の特長は、電気的に中性であること、平面型の構造をもつこと、および分子の C₂ 軸に沿った大きい双極子モーメントを有していることが挙げられる。これらの特長のため、単一分子でありながら、その発光スペクトルは、分子間相互作用(π-π相互作用や Pt-Pt 相互作用)によるドラスティックな発光色変化を示す。図 1 には、本稿で取り上げる Pt(II)錯体の分子構造を示す。以下では、溶液中あるいは結晶中における環境変化を利用した単一錯体分子からの発光色チューニングを紹介するとともに、その原因を速度論的および分子構造・結晶構造的観点からの検討結果について述べる。

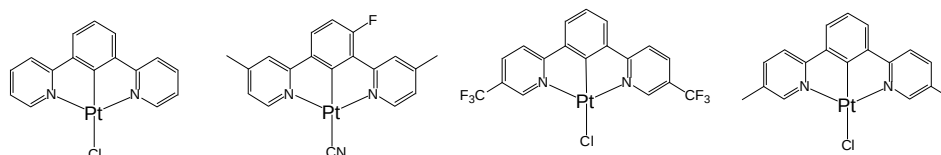


Figure 1. Pt(dpb)Cl, Pt(Fmdpb)CN, Pt(fdpb)Cl, Pt(mdpb)Cl

1. 置換基による発光色変化¹

Pt(dpb)Cl 錯体の吸収スペクトルでは、400 nm 付近に振動構造をもった $\epsilon = 10000$ 程度の $\pi-\pi^*$ 遷移に帰属される吸収帯と 480 nm 付近に吸光係数が小さい励起 3 重項状態への S-T 吸収帯が観測される。また、この S-T 吸収帯と鏡像関係のス

ペクトル形状を持つ、緑色りん光が 500 nm 付近に観測される。室温、希薄(10^{-6} M 程度)溶液中では、発光量子収率は 60 %、発光寿命は 7 μ s である。DFT 計算結果から、配位子への電子供与性置換基($-\text{CH}_3$)の導入は LUMO を不安定化させ、またフルオロ基($-\text{F}$)の導入や Cl 基の CN 基への交換は HOMO を安定化させることを予想した。図 2 には Pt(dpb)Cl および Pt(Fmdpb)CN 錯体の吸収・発光スペクトルを示す。置換基導入により、 $\pi-\pi^*$ 遷移に帰属される吸収の 0-0 バンドは 400 nm から 370 nm へと短波長化した。また、長波長側の S-T 吸収帯も 485 nm から 468 nm へシフトした。発光スペクトルの 0-0 バンドは 490 nm から 472 nm へとシフトした。結果として Pt(Fmdpb)CN では青(シアン)色発光($\phi = 62\%$)となった。

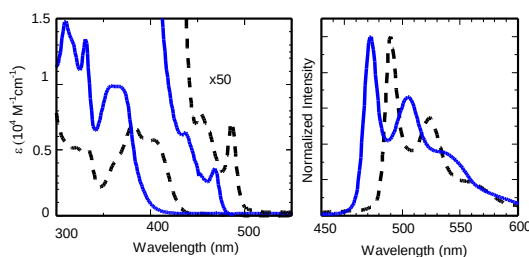


Figure 2. Absorption (left) and emission (right) spectra of Pt(Fmdpb)CN (solid line) and Pt(dpb)Cl (broken line) in CHCl_3 .

2. 発光色の濃度依存性¹

クロロホルム中での Pt(Fmdpb)CN の発光を図 3 に示した。濃度の増大に伴い、発光色は青からオレンジへと変化している。興味深いことに 1.04×10^{-4} M のとき、白色発光が得られている。発光スペクトルは、濃度が 10^{-6} M から 10^{-4} M へ増加するにつれて、470–550 nm にかけて観測される振動構造を持つ励起単量体発光とは異なるブロードな発光が増大した。このように発光スペクトルがドラスティックな変化を示すのに対して、吸収スペクトルには目立った変化は現れないことから、励起状態で 2 量体形成(エキシマー形成)が起こっているものと結論できる。さらに濃度を 10^{-3} M まで増大させると、620 nm のブロードな励起 2 量体発光は励起単量体発光と強度が同じ程度になるとともに、750 nm に励起 3 量体のものと帰属できる新たなブロードな発光が現れた。

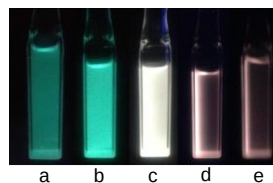


Figure 3 A photograph of emission of Pt(Fmdpb)CN in CHCl_3 (4.43×10^{-6} M (a), 2.22×10^{-5} M (b), 1.11×10^{-4} M (c), 1.97×10^{-4} M (d), and 7.87×10^{-3} M (e)).

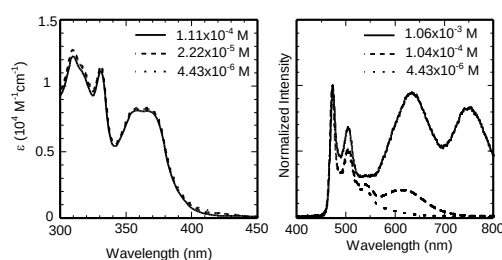


Figure 4. Absorption (left) and emission (right) spectra of Pt(Fmdpb)CN in CHCl_3 .

これらの発光色変化を CIE (Commission Internationale de l'Eclairage) ダイアグラムで表した(図 5)。Pt(Fmbpb)CN の発光を黒丸(●)でプロットした。 4.43×10^{-6} M 溶液の青色(シアン色)発光は、 $x = 0.17$, $y = 0.41$ (a)であった。濃度増加に伴って x 値は増加したが、 y 値にほとんど変化はなかった($y = 0.4$)。一方、*印で示した Pt(dpb)Cl のものは、 x の増大とともに y は減少した。このとき発光色は緑色から赤色へと変化した。

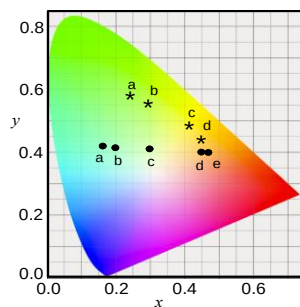


Figure 5. A CIE chromaticity diagram for emission color of Pt(Fmdpb)CN and Pt(dpb)Cl. The black

circles represent Pt(Fmdpb)CN (4.43×10^{-6} M (a), 2.22×10^{-5} M (b), 1.04×10^{-4} M (c), 3.94×10^{-4} M (d), and 1.02×10^{-3} M (e)). The asterisks represent Pt(dpb)Cl (4.17×10^{-6} M (a), 1.04×10^{-4} M (b), 5.22×10^{-4} M (c), and 1.08×10^{-3} M (d)).

3. 発光色の時間変化¹

Pt(Fmdpb)CN 錯体の 10^{-3} M 溶液について、時間分解発光スペクトルを図 6 に示す。0 から 100 ns まで(第 1 ステージ)は、単量体発光の減衰と励起 2 量体発光の増大が観測された。等発光点が 560 nm に観測されている。これは励起状態での単量体—2 量体平衡の存在を示している。250 から 450 ns まで(第 2 ステージ)は、単量体発光と 2 量体発光の減衰に加えて 740 nm 付近に新しい発光帯の増大を観測した。ここでも等発光点が 710 nm に現れた。600 から 2400 ns まで(第 3 ステージ)は、単量体、2 量体、3 量体発光が同時に減衰している。このスペクトル変化は励起状態において単量体—2 量体—3 量体が平衡状態にあることを示している。

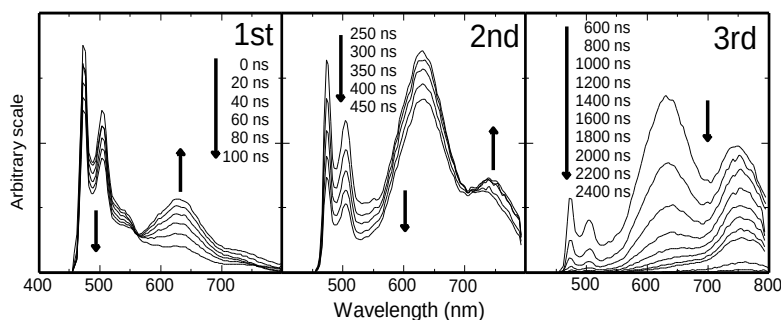


Figure 6. Time-resolved emission spectra of 1.06×10^{-3} M Pt(Fmdpb)CN in CHCl_3 at the early stage of spectral change from 0 to 100 ns (A), the middle stage from 250 to 450 ns (B), and the later stage from 600 to 2400 ns (C). Since time resolution of our detection system was about 40 ns, the time giving the peak in time course of monomer emission was set at 0 ns.

図 7 は時間分解発光スペクトルにおける発光強度を等高線表示したものである。450–550 nm に振動構造を持つ単量体発光、550–700 nm はブロードな 2 量体発光、710–800 nm には 3 量体発光がはっきりと表れている。単量体発光は励起直後にピークを与えるが、2 量体および 3 量体発光のピークはそれぞれ光励起後 200 ns、600 ns に現れている。

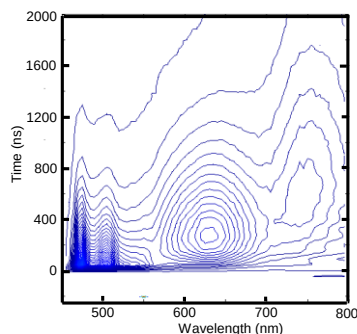
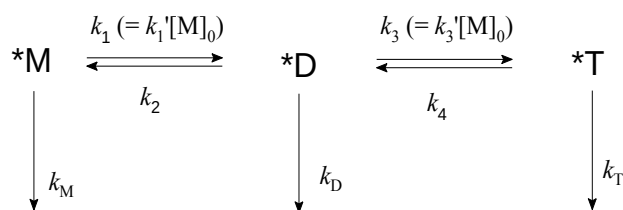


Figure 7. Contour map for emission intensity in the time-resolved emission of 1.06×10^{-3} M Pt(Fmdpb)CN.

これらの結果から、励起状態における反応は以下のスキームで示される。



Scheme 1

ここで *M , *D , *T はそれぞれ励起単量体、2量体、3量体を表し、 k_M , k_D , k_T はそれぞれ *M , *D , *T の緩和速度定数を表す。 k_1 , k_3 はそれぞれ会合速度定数 k_1' , k_3' と $[M]_0$ の積、 k_2 , k_4 はそれぞれ *D , *T の解離定数である。これらから $[{}^*T]$, $[{}^*D]$, $[{}^*M]$ は次の式で表される。

$$\begin{aligned}
 [{}^*M] = & \left[\frac{(k_T + k_4 - \alpha)(k_D + k_2 + k_3 - \alpha) - k_3 k_4}{(-\alpha + \beta)(-\alpha + \gamma)} e^{-\alpha t} + \frac{(k_T + k_4 - \beta)(k_D + k_2 + k_3 - \beta) - k_3 k_4}{(-\beta + \gamma)(-\beta + \alpha)} e^{-\beta t} \right. \\
 & \left. + \frac{(k_T + k_4 - \gamma)(k_D + k_2 + k_3 - \gamma) - k_3 k_4}{(-\gamma + \alpha)(-\gamma + \beta)} e^{-\gamma t} \right] [{}^*M]_0 \quad (1)
 \end{aligned}$$

$$[{}^*D] = \left[\frac{(k_T + k_4 - \alpha)e^{-\alpha t}}{(-\alpha + \beta)(-\alpha + \gamma)} + \frac{(k_T + k_4 - \beta)e^{-\beta t}}{(-\beta + \gamma)(-\beta + \alpha)} + \frac{(k_T + k_4 - \gamma)e^{-\gamma t}}{(-\gamma + \alpha)(-\gamma + \beta)} \right] k_1 [{}^*M]_0 \quad (2)$$

$$[{}^*T] = \left[\frac{e^{-\alpha t}}{(-\alpha+\beta)(-\alpha+\gamma)} + \frac{e^{-\beta t}}{(-\beta+\gamma)(-\beta+\alpha)} + \frac{e^{-\gamma t}}{(-\gamma+\alpha)(-\gamma+\beta)} \right] k_1 k_2 [{}^*M]_0 \quad (3)$$

ここで

$$\begin{aligned} \alpha + \beta + \gamma &= k_D + k_2 + k_3 + k_T + k_4 + k_M + k_1 \\ \alpha\beta + \beta\gamma + \gamma\alpha &= k_T(k_D + k_2 + k_3) + k_4(k_D + k_2) \\ &\quad + k_M(k_D + k_2 + k_3 + k_T + k_4) + k_1(k_D + k_3 + k_T + k_4) \\ \alpha\beta\gamma &= k_T k_M(k_D + k_2 + k_3) + k_T k_1(k_D + k_3) \\ &\quad + k_4 k_M(k_D + k_2) + k_4 k_1 k_D \end{aligned}$$

である。

図 8 に 10^{-3} M の濃度の Pt(Fmdpb)CN の発光の時間変化を示した。単量体発光が観測される 475 nm でモニターしたものは、早い減衰のみが観測され、2 量体発光のピークを与える 625 nm では、早いライズとそれに引き続く減衰が観測されている。775 nm で観測した 3 量体発光も、2 量体発光と同様にライズと減衰を示した。しかしながら、2 量体発光に比べると、立ち上がりの時間が遅れていることに気が付く。これらの結果を上記の式(1)–(3)でフィッティングして、各速度定数を算出した結果を表にまとめた。

k_M, k_D, k_T はそれぞれ $0.78 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$, $4.68 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$, $1.46 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ であった。発光寿命に換算すると 12.8 μs , 2.13 μs , 0.68 μs となった。また、会合速度定数 k_1', k_3' はそれぞれ $2.76 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$, $2.33 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ ($[M]_0 = 1.06 \times 10^{-3} \text{ M}$ のとき、 k_1, k_3 はそれぞれ $2.92 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$, $2.47 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$) であった。また、解離速度定数 k_2, k_4 は、それぞれ $1.34 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$, $6.02 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ であった。これらの値から判断すると、それぞれの励起分子は会合あるいは脱離するには十分長い寿命を持っていることがわかる。また、平衡定数を表す会合速度定数と脱離速度定数の比はそれぞれ $K_D^* = k_1'/k_2 = 2.05 \times 10^4 \text{ M}^{-1}$, $K_T^* = k_3'/k_4 = 3.87 \times 10^4 \text{ M}^{-1}$ であり、いずれも同程度の値であった。これらから、ギブズ自由エネルギー変化を $\Delta G_D^* = -24.5 \text{ kJ mol}^{-1}$ (at 300 K), $\Delta G_T^* = -20.4 \text{ kJ mol}^{-1}$ (at 300 K) と決定した。

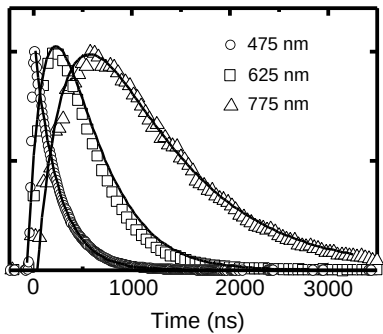


Figure 8. Time courses of emission intensity monitored at 475 nm (circle), 625 nm (square), and 775 nm (triangle) for 10^{-3} M Pt(Fmdpb)CN in CHCl_3 . The solid lines are the best fits using eqs. 1–3.

Table 1. Rate constants for the monomer-dimer-trimer equilibrium in the excited state of Pt(Fmdpb)CN, and Pt(dpb)Cl.

	k_M	k_D	k_T	k_1'	k_2	k_3'	k_4	k_1'/k_2	k_3'/k_4
	(10^5 s^{-1})	(10^5 s^{-1})	(10^6 s^{-1})	$(10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1})$	(10^5 s^{-1})	$(10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1})$	(10^5 s^{-1})	(10^4 M^{-1})	(10^3 M^{-1})
Pt(Fmdpb)CN	0.78 (12.8) ^[a]	4.68 (2.13) ^[a]	1.46 (0.68) ^[a]	2.76	1.34	2.33	6.02	2.05 (-24.5) ^[b]	3.87 (-20.4) ^[b]
Pt(dpb)Cl	1.32 (7.57) ^[a]	7.31 (1.36) ^[a]	— ^[c]	4.54	0.77	— ^[c]	— ^[c]	5.89 (-27.2) ^[b]	— ^[c]

[a] lifetime (μs), [b] Δ^*G (kJmol^{-1}), [c] For Pt(dpb)Cl, k_T , k_3' , and k_4 were not evaluated by the curve fitting because the trimer emission was not clearly distinguished.

単量体励起後の 2 量体および 3 量体形成にともなうスペクトル時間変化は、発光色が時間と共に変化していることに対応する。そこで、ある時間でスライスしたときの時間分解発光スペクトルにおいて、それぞれのスペクトルが示す発光色を可視化する目的で CIE 色度図上にプロットした。図 9 は Pt(Fmdpb)CN のものであり、 10^{-4} M (□)および 10^{-3} M (●)の溶液についてプロットした。励起 2 量体のみ生成する 10^{-4} M 溶液では、光励起後 100 ns (a)での値は $x = 0.20$ 、 $y = 0.42$ であった。時間が 100 ns から 4000 ns へと経過するにつれて、 x 値は大幅

に増加した。しかし、 y 値に変化は見られなかった。最終的に $x = 0.34, y = 0.40$ (f) へ到達した。励起後 4000 ns において白色発光(f)が観測されていることを示している。励起 2 量体と共に励起 3 量体が生成する 10^{-3} M 溶液においては、50 ns での $x = 0.26, y = 0.43$ (a)から 1500 ns での $x = 0.60, y = 0.39$ (h)まで変化しており、 10^{-4} M 溶液に比べて、大幅な変化が現れている。また、100 ns (b) においては白色、1600 ns (h)では赤色の発光であることが分かる。

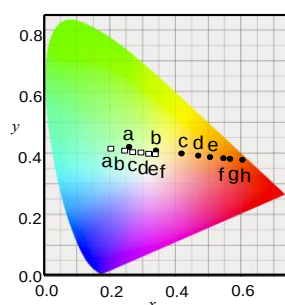


Figure 9. CIE plots for transient emission spectra of Pt(Fmdpb)CN for 1.02×10^{-4} M solution (square) at 100 ns (a), 400 ns (b), 1000 ns (c), 1600 ns (d), 2000 ns (e), and 4000 ns (f), and for 1.06×10^{-3} M solution (circle) at 50 ns (a), 100 ns (b), 200 ns (c), 300 ns (d), 600 ns (e), 900 ns (f), 1200 ns (g), and 1500 ns (h).

4. 結晶多形における発光色変化²

CF₃ 基を導入した Pt(fdpb)Cl 錯体結晶は黄色(Form Y)、赤色(Form R)、暗緑色(Form G)の3色を示す多形として得られた。それぞれに紫外線照射したところ、Form Y は黄色発光、Form G は赤色発光、Form G は近赤外発光を示した。X 線結晶構造解析結果には、いずれの結晶でも Pt 錯体のスタッキングによる分子間相互作用が観測された。Form R では、スタッキング構造は 2 つのタイプ(タイプ A, B)があった。タイプ A では Pt-Pt が距離 3.259 Å であり、明らかな Pt-Pt 相互作用があることがわかる。しかし、タイプ B では Pt-Pt 相互作用は見られず、配位子の π - π 相互作用のみが観測されている。平面構造をもつ錯体は同一平面上を埋め尽くすように配列しており、その平面が互いに層状に重なっていることが分かる。Form G(緑色結晶)では、基本的に Form R と類似のパッキングをしているが、スタッキングパターンは一つのみであった(タイプ C)。その際

の Pt-Pt 距離は $3.437\text{\AA}$ であった。Form R と同様に層状構造をみられるが、ス多キングした錯体は 1 次元カラム状に連なっていることが分かる。これらに対して、Form Y では Pt-Pt 相互作用は見られず、主に配位子 π - π 相互作用のみのスタッキングであった(タイプ D)。Form Y では錯体による層状構造は見られず、通常の平面型有機化合物でよくみられるヘリングボーン構造であった。

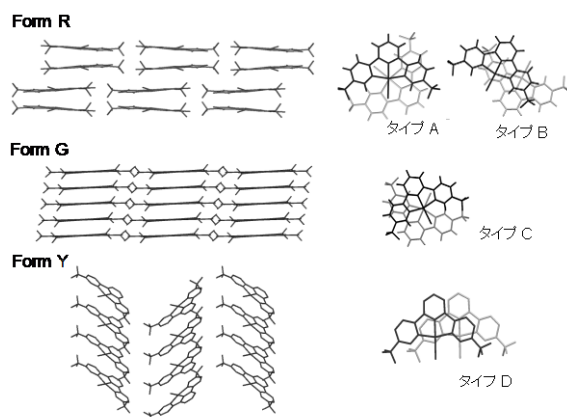


Figure 10 Packing structures and stacking types in each polymorph; Form R (upper), Form G (middle), and Form Y (bottom).

図 11 に示したように、結晶の発光スペクトルは温度に依存しており、温度を上げると短波長シフトした。発光は Pt-Pt 相互作用に起因する MMLCT (Metal-Metal-to-Ligand Charge-Transfer) 遷移によるものであるため、スタッキングしている錯体間距離に大きく依存している。温度が高くなると Pt-Pt 間距離は長くなり、Pt-Pt 相互作用が弱くなると結論できる。Pt-Pt 相互作用の無い Form Y ではスペクトルの線幅は変化するが温度変化による発光スペクトルシフトは見られない。

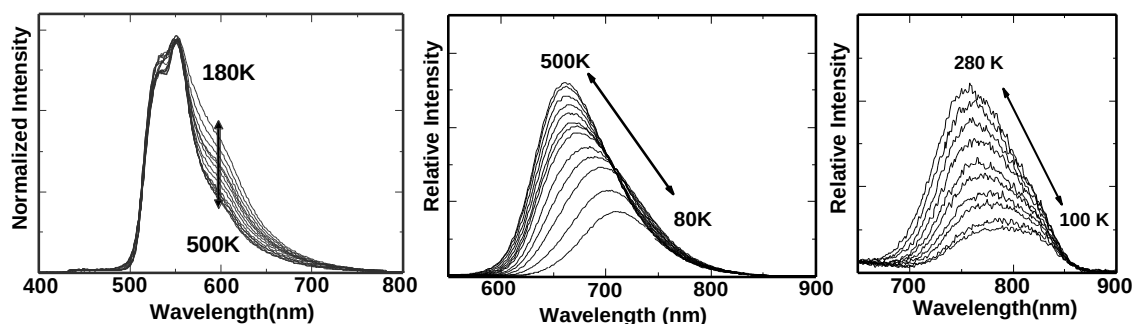


Figure 11. Temperature dependence on emission spectra of Form Y (left), Form R (middle), and Form G (right).

Form R に関して温度を変化させて X 線結晶解析を行った結果、タイプ A の Pt–Pt 間距離($R_{\text{Pt-Pt}}$)は、3.3064 Å (293 K)、3.2587 Å (193 K)、3.2292 Å (113 K)となった。この結果から $R_{\text{Pt-Pt}}$ は温度 T の 2 次関数で表されることがわかった。

$$R_{\text{Pt-Pt}}(\text{\AA}) = 3.192 + 0.00029T + 3.46 \times 10^{-7}T^2$$

この関係から任意の温度に対する Pt–Pt 間距離($R_{\text{Pt-Pt}}$)を推定し、発光スペクトルの発光極大波長(波数単位)を($R_{\text{Pt-Pt}}$)⁻³ に対してプロットすると、図 12 に示したように良い直線が得られた。

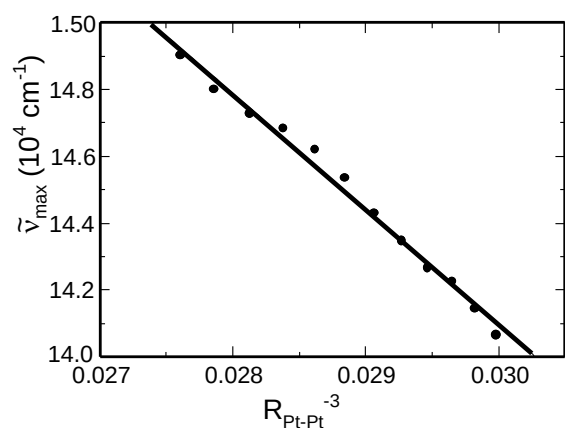


Figure 12. A plot of emission peak vs. $R_{\text{Pt-Pt}}^{-3}$ for Form R

得られた値を直線で近似すると、次の式が得られた。

$$\tilde{\nu}_{\text{max}}(\text{cm}^{-1}) = 23.9 \times 10^3 + 3.28 \times 10^5 R^{-3}$$

以上の結果から得られた錯体のエネルギーダイアグラムを次に示した。それぞれ、Pt 錯体単量体(溶液中)、 π - π スタッキング(タイプ D、Form Y)、Pt–Pt スタッキング(タイプ A、Form R)、Pt–Pt スタッキング(タイプ C、カラム構造, Form G)についての、HOMO–LUMO のものである。

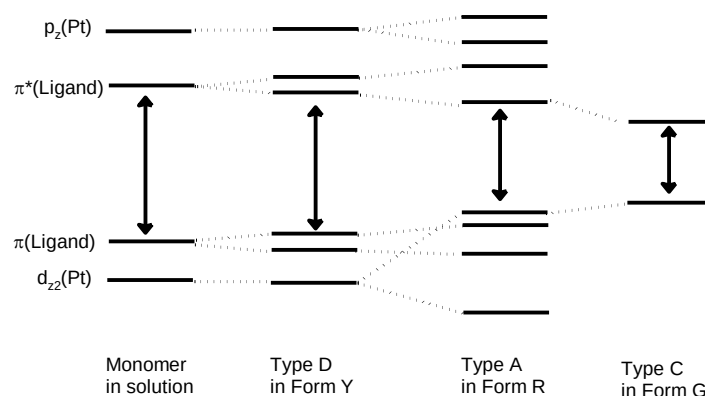


Figure 13. Schematic energy diagram for Pt(II) complex aggregate in the solid state

単量体では、分子内での HOMO–LUMO 遷移は π – π 遷移、Form Y では結晶中でヘリングボーン構造をとっているため、隣の分子との π – π 相互作用により、モノマーの π 軌道がエネルギー的に不安定化し、 π^* 軌道が安定化している。Form R ではタイプ A が主であり、 π – π 相互作用に加え Pt–Pt 相互作用が働くため、 π^* 軌道はさらに安定化する。 π 軌道も不安定化するが、Pt–Pt 相互作用が強く働くため Pt d_{22} 軌道の不安定化が大きく、HOMO は π 軌道からスイッチングする。そのため、MMLCT 遷移が観測される。Form G の Pt–Pt 距離はタイプ A に比べて長い、タイプ C はカラム構造の一部であるため、HOMO–LUMO ギャップがさらにエネルギー的に狭くなる。そのため発光は近赤外に現れると解釈できる。

Form G を 470–500 K で加熱すると近赤外発光が赤色発光へと変化した。さらに加熱すると 540–570 K で黄色発光となった。図 14 に示したように、示差走査熱量測定(DSC)を測定すると、157–194°C で第 1 の吸熱ピークを観測し、266–284°C で第 2 の吸熱ピークを観測した。それぞれ、Form G から Form R、さらに Form Y への熱相転移に伴う吸熱に対応する。Form R を加熱したとき DSC には 200°C 以下に目立ったピークは観測されず、274–287°C での吸熱ピークが観測された。これは Form R から Form Y への相転移に伴う吸熱ピークに帰属でき、Form G における第 2 ピークと一致している。

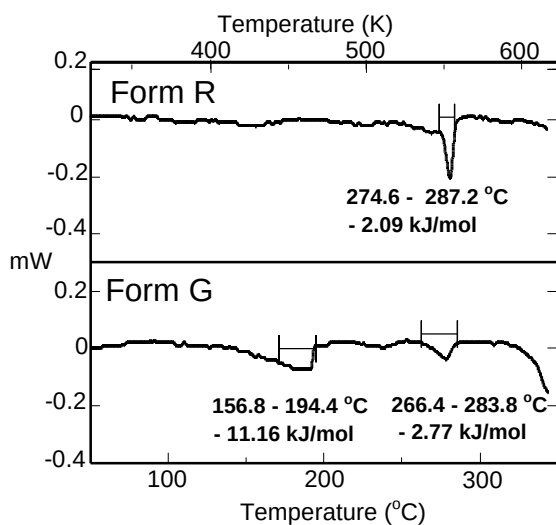


Figure 14. DSCs for Pt(fdpb)Cl solid samples.

5. メカノクロミズムによる発光色変化³

Pt(dpb)Cl、Pt(mdpb)Cl はともに固体状態では黄色発光を示す。これら結晶をスパチュラなどですりつぶしたところ、微細な粉末となり発光がオレンジ色から赤色に変化した。このときの発光スペクトルを次に示す。いずれも 650 nm 付近にピークを持つブロードな発光が観測された。この新たな発光スペクトルは、溶液中および結晶中で観測された 2 量体からの発光ときわめて類似している。

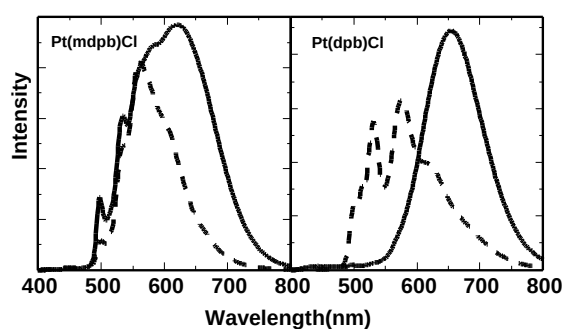


Figure 15. Emission spectra of Pt(mdpb)Cl and Pt(dpb)Cl in the solid state. The solid and broken lines are of the ground and crystalline samples, respectively.

図 16 には、それぞれの固体試料についての X 線回折(XRD)パターンを示した。すり潰した結晶および微単結晶と単結晶 X 線解析結果からのシミュレーション

を比較すると、Pt(mdbp)Cl については、いずれも良く一致していることがわかる。一方、Pt(dpb)Cl では、結晶の XRD とシミュレーションはよく一致しているものの、すり潰し試料のものは強度が小さく、ブロードであった。この結果は、Pt(dpb)Cl のすり潰し試料はアモルファス化していることを示唆している。Pt(Fmdpb)Cl はすり潰してもアモルファス化はあまり起こっておらず、大部分が結晶構造を維持しているようであった。

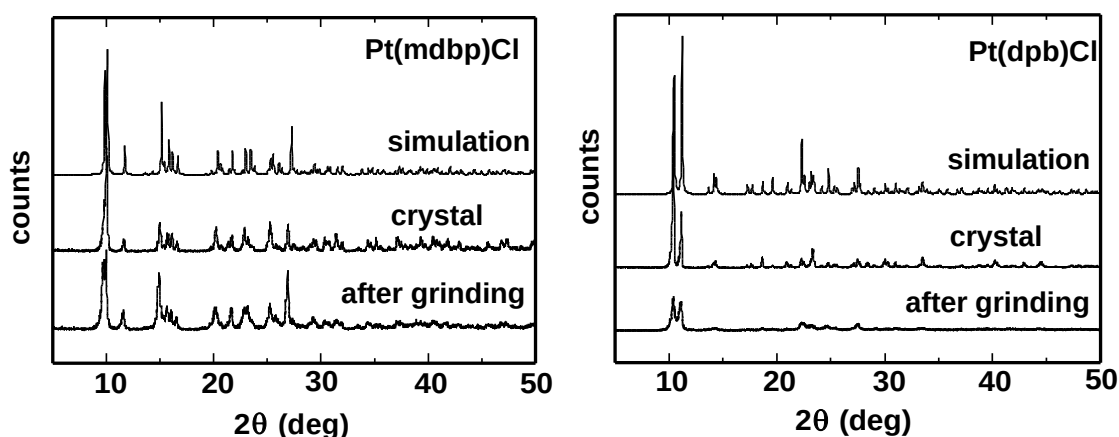


Figure 16. Powder XRD patterns of Pt(mdbp)Cl and Pt(dpb)Cl.

図 17 は、Pt(mdbp)Cl すり潰し試料について発光時間変化を 500nm と 700nm でモニターした結果である。500nm でモニターした発光は時間とともに減衰しているが、700nm でモニターしたものは、早い立ち上がりと単一指数関数的減衰から成り立っていた。溶液中での励起 2 量体発光と極めて類似していることから、すりつぶし固体試料においても励起 2 量体形成が起こっていると判断した。

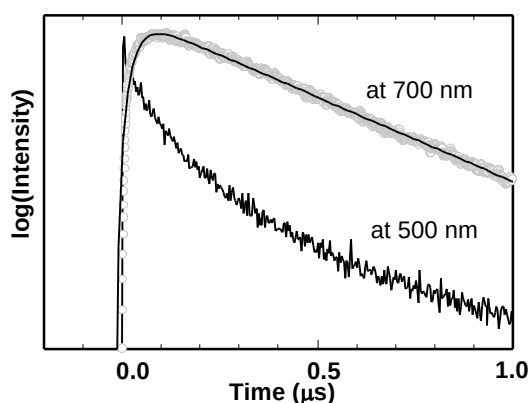


Figure 17. Time courses monitored at 500 (black) and 700 nm (gray) of emission of Pt(mdpb)Cl after grinding. The solid line is the best fit using the double exponential function.

図 18 は Pt(mdpb)Cl および Pt(dpb)Cl のすり潰し固体試料について 77K で測定した発光スペクトルである。Pt(mdpb)Cl では、室温ではすり潰すことによって現れたブロード発光が消失しているが、Pt(dpb)Cl では、ブロード発光が明瞭に観測されている。この結果は、Pt(mdpb)Cl すり潰し固体では、室温では励起 2 量体が形成されるが、低温では分子の動きが止まるため、励起 2 量体形成が阻害されていることを示している。一方、Pt(dpb)Cl すり潰し試料では、アモルファス化することで 2 量体が形成されているため、低温においても 2 量体からの発光として観測されているものと結論できる

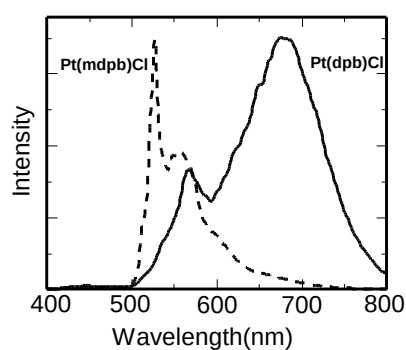


Figure 18. Emission spectra at 77K for Pt(mdpb)Cl (broken) and Pt(dpb)Cl solids after grinding

結論

以上のように、単一の白金錯体における発光変化（発光色チューニング）について紹介した。Pt(Fmdpb)CN および Pt(Fmdpb)Cl 錯体について、溶液中で濃度を適宜調整すること、あるいは適切な時間ゲートを設けることにより、青から赤色発光を抽出することができることを示した。特に白色発光が得られることは応用的な観点から興味深い。発光色変化は、励起単量体の発光と励起 2 量体 (エキシマー) 発光の混合によって達成できた。また、詳細な速度論的解析から、初めて励起 3 量体の存在を確認できた。Pt(fdpb)Cl 錯体では、結晶多形により発光色が黄—赤—近赤外となること、それらが熱相転移により近赤外発光から赤色発光、さらに黄色発光へと変化した。Pt(mdpb)Cl 錯体結晶では、すり潰し後には、固体状態でエキシマー形成が行っていることを示した。いささか奇妙なことであるが、固体状態でも溶液中と同じ現象が起こっていることは大変興味深い。

References

1. T. Kayano, S. Takayasu, K. Sato, K. Shinozaki *Chem. Eur. J.* DOI: 10.1002/chem.201403789 .
2. Y. Nishiuchi, A. Takayama, T. Suzuki, and K. Shinozaki *Eur. J. Inorg. Chem.* 1815(2011)
3. T. Abe, T. Itakura, N. Ikeda, and K. Shinozaki *Dalton Trans.* 711(2009).

謝辞

本研究を行うにあたり、時間分解発光測定および単結晶 X 線構造解析でお世話になった京都工業繊維大学教授池田憲昭先生と岡山大学准教授鈴木孝義先生に感謝いたします。