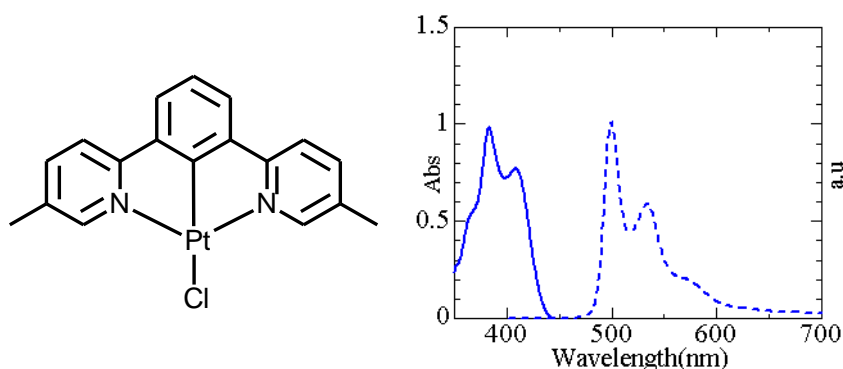


Excimer Emission and Mechanochromism of Pt(dpbb)Cl¹

Pt(5dpbb)Cl 錯体の構造を下に示す。平面 4 配位型で 5dpbb は 2 つの N 原子と 1 つの C 原子で配位している。この錯体の吸収および発光スペクトルを示す。400nm 付近には振動構造を伴った吸収が観測されている。これは配位子の π, π^* 遷移に帰属される。また 500nm に観測される発光は π, π^* 励起状態からのりん光と帰属される。



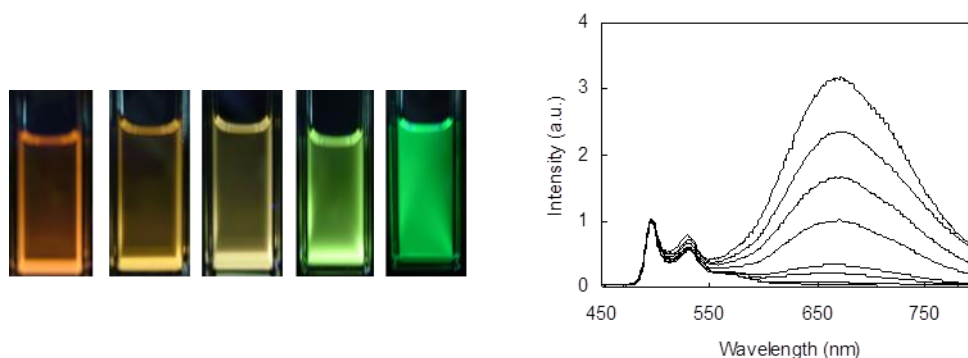
次の表は吸収極大波長とその吸光係数、発光波長、発光寿命をまとめたものである。後に述べるが、この錯体は溶液中で測定する発光スペクトル、発光寿命は濃度依存性があるため、濃度を併記した。吸収スペクトルは 1.4×10^{-4} M、発光スペクトル・寿命はいずれも 2.0×10^{-3} M で測定した。

Pt(5dpbb)Cl		
λ_{ab}	382 (7000) ^a	(a)[Pt(5dpbb)Cl] 1.4×10^{-4} mol/L
	409 (5500)	(b)励起光 390nm
	492 (110)	(c) 2.0×10^{-3} mol/L 全て 298K
λ_{emi} /nm	499 534 575 ^{bc}	
τ /ns	100 ^b	

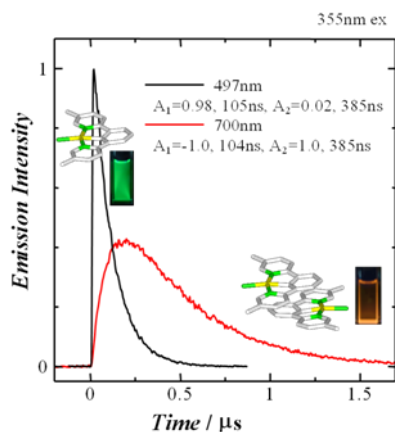
次の図はクロロホルム中において濃度を変化させたときの、発光の様子と発光

¹ Taichi Abe, Toru Itakura, Noriaki Ikeda, and Kazuteru Shinozaki *Dalton Trans.*, 2009, 711–715, “Luminescence Color Change of Platinum(II) Complex Solid by Mechanical Grinding”

スペクトルである。低濃度では緑色の発光が観測されるが、濃度の増加に伴い、発光色はオレンジに変化している。450nm 付近に観測される 0-0 バンドの強度でノーマライズしたスペクトルでは、450-500 nm の発光は変化しないが、濃度の増加に伴い 660 nm 付近にブロードな発光が観測された。



650nm 付近のブロードな発光が観測できる濃度で、パルス励起後の発光強度のタイムコースを測定した。黒線は 497 nm で測定されたものであり、赤線は 700 nm で観測されたものである。



赤線 (497nm でモニターしたもの) には明らかにライズとディケイが観測されているので、

$$I(t) = A_1 \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) + A_2 \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right)$$

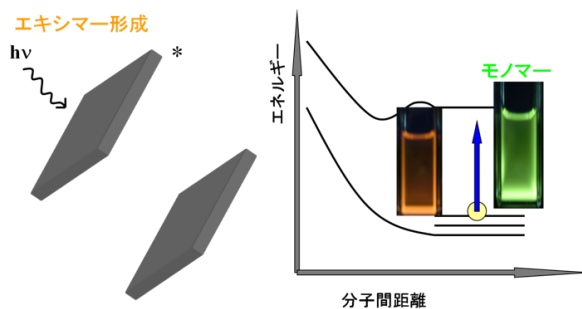
の式でフィッティングすると

$$A_1 = 0.98, \tau_1 = 105 \text{ ns}, A_2 = 0.02, \tau_2 = 385 \text{ ns}$$

が得られた。一方、黒線 (700nm でモニターしたもの) からは

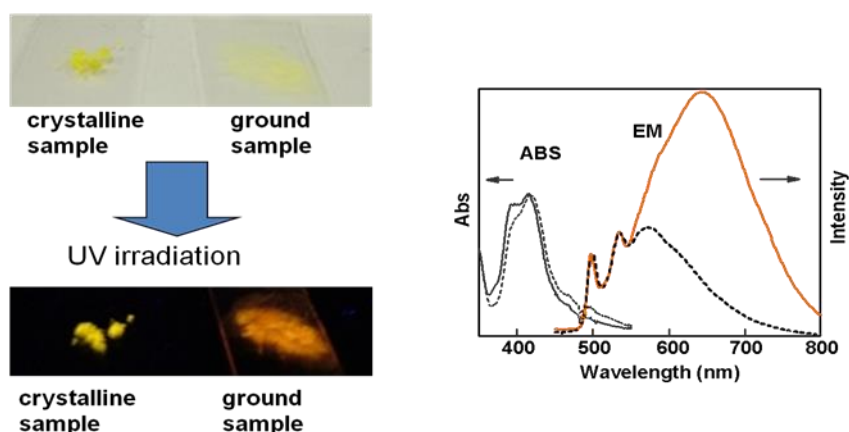
$$A_1 = -1.0, \tau_1 = 104 \text{ ns}, A_2 = 1.0, \tau_2 = 385 \text{ ns}$$

が得られた。いずれの曲線から得られた寿命も一致していることから、Pt(5dpb)Cl 錯体単量体からの発光と励起二量体(エキシマー)からの発光が観測されていると結論した。



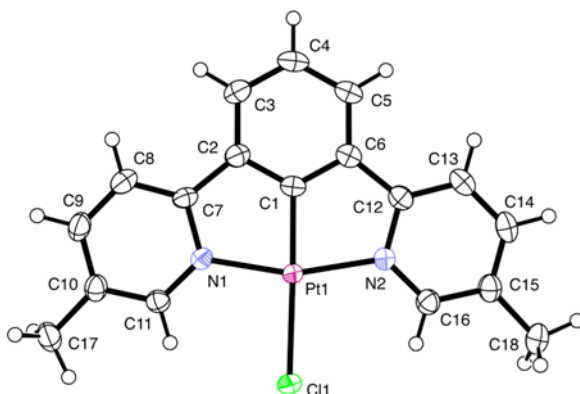
このような溶液中のエキシマー形成に関して、メチル基のない配位子を持つ Pt(dpb)Cl 錯体においても観測されている。

Pt(5dpb)Cl は黄色固体として得られる。これに紫外線を照射すると黄色色光が観測される。この黄色結晶をスパチュラなどですりつぶすと、黄色い微細な粉体となる。これに紫外線を照射するとオレンジ色の発光が観測される。このときの吸収スペクトルと発光スペクトルを次に示す。

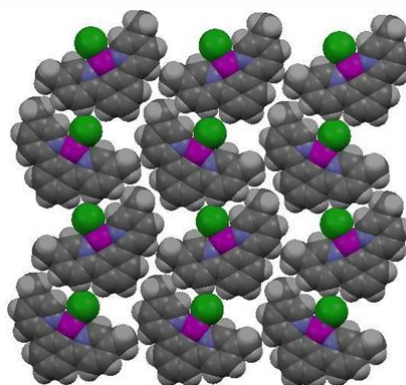


すりつぶし前後で吸収スペクトルに大きな変化が見られないが、発光スペクトルは 650 nm 付近にブロードな発光が観測された。新たに観測された発光スペクトルは溶液内のエキシマー発光ときわめて類似している。

次に Pt 錯体の ORTEP 図とパッキング構造を示す。²



銀杏の葉のような平面型の分子構造であり、結晶中では一平面を銀杏の葉が埋め尽くした構造をとり、この錯体平面が層状に重なって、単結晶を構成している。

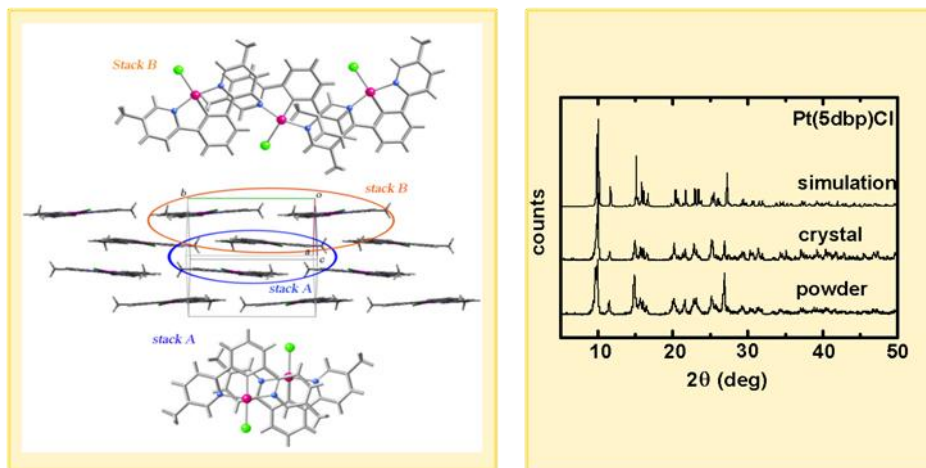


分子は Cl から Pt に向けた双極子を持つため、分子間相互作用として双極子間の静電的引力・反発力が効果的に働くと予想されるが、平面内のパッキングでは双極子を有する分子はジグザグではあるが同じ方向を向いている。この層と隣接する層内では、分子の向きは逆となり、層間で双極子を打ち消すように配列している。

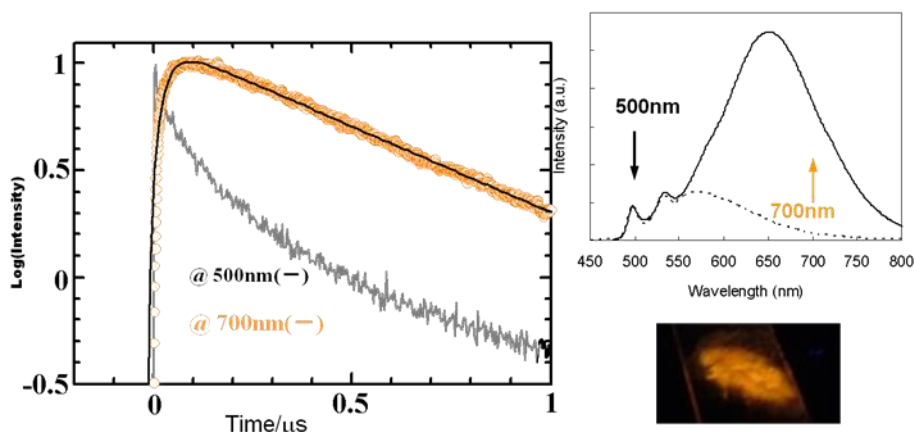
微単結晶、すりつぶしによりオレンジ色発光を示す結晶、単結晶 X 線解析結果をシミュレーションしたものを示したが、いずれも良く一致している。した

² Taichi Abe, Kazuteru Shinozaki, Noriaki Ikeda and Takayoshi Suzuki, Acta Cryst. (2007). C63, m456–m458, “[2,6-Bis(5-methyl-2-pyridyl)phenyl- κ^3 N,C1,N κ]chloridoplatinum(II)”

がって、黄色発光、オレンジ色発光に関わらず、結晶構造は同じものであり、単結晶 X 線解析から得られたものと同様であることが確認された。

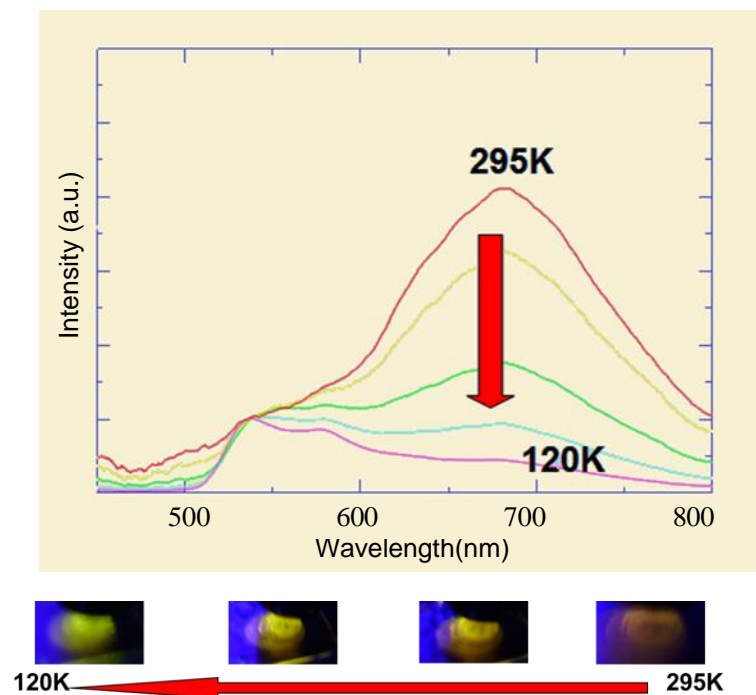


次の図は、500nm と 700nm で発光時間変化をモニターした結果である。試料はすりつぶし後のオレンジ色発光固体である。500nm でモニターした発光減衰は単一指数関数で表される曲線ではないものの、時間とともに減衰している。しかし、700nm でモニターしたものは、早い立ち上がりと単一指数関数的減衰から成り立っていた。



溶液中からの類推から、すりつぶし固体試料はエキシマー発光を示すものと結論できる。次の図はすりつぶし固体について温度を下げて発光を測定したものである。室温から温度が下がるにつれて、発光スペクトルはブルーシフトしている。すり潰すことによって現れた発光が無くなっている。写真に示したように室温ではオレンジ色発光だったものは低温では黄緑色発光を示した。すり潰

し固体では低温では分子の動きが止まるため、エキシマー形成が阻害されているものと考えられる。



ダイポール-ダイポール相互作用

電荷移動相互作用

