

## 発光分光分析による固体金属錯体のダイナミクス

篠崎一英、安倍太一、板倉亮

横浜市立大学国際総合科学研究科

近年、有機 EL デバイス (OLED) への応用のため固体状態での遷移金属錯体発光が注目を集めており盛んに研究されている。しかしながら、発光材料の耐久性に反映されるはずの固体状態での光化学反応に関する研究例は、溶液内光化学反応に比べて極めて少ない。その理由の一つとして、溶液内と違い固体状態では分子反応場が極端に制限されており、ダイナミクスの多様性に欠けることが挙げられる。一方で、大気中の揮発性有機化合物(VOC)蒸気が金属錯体結晶内に取り込まれ、その結果結晶構造変化および発光色変化が引き起こされることがわかってきたことから、固体状態での光化学反応に関心が向けられるようになってきた。ここでは、ルテニウム錯体および白金錯体を取り上げ、それらの固体状態発光分析から、溶媒分子が関与する緩和過程と錯体分子間相互作用が関与するダイナミクスについて述べる。

### 1. ルテニウム錯体

無電荷錯体  $\text{Ru}(\text{dbb})_2(\text{CN})_2$  ( $\text{dbb} = 4,4'$ -di-tert-butyl-2,2'-bipyridine) は様々な有機溶媒に可溶である。この性質を利用して数種の溶媒から錯体を結晶化させると、いずれの結晶中にも結晶溶媒として溶媒分子が取り込まれる。結晶溶媒の数は錯体 1 分子に対して 1 であることがわかっている。固体試料 ( $\text{Ru}(\text{dbb})_2(\text{CN})_2 \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ 、 $\text{Ru}(\text{dbb})_2(\text{CN})_2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ 、 $\text{Ru}(\text{dbb})_2(\text{CN})_2 \cdot \text{benzene}$ ) の FTIR には  $2000\text{cm}^{-1}$  付近に CN 基の対称および反対称伸縮振動による吸収が観測される。これらの吸収には結晶溶媒分子効果が現れ、溶媒パラメータであるアクセプター数と相関が得られている。結晶溶媒分子がルテニウム上の電子密度を変化させることで、 $\pi$ バックドネーションを変化させ CN 伸縮振動エネルギーに影響を与えている。この現象は溶液中で得られた結果とよく一致している。また、600 から 700nm に観測される錯体固体の発光スペクトルも、含まれている溶媒分子の種類で異なっており、溶媒分子の極性が高いほど発光スペクトルのピークは短波長側に観測される。FTIR 同様、この傾向は有機溶媒中のものと類似している。この種のジシアノ錯体の溶液中での発光スペクトルに関しては、すでに数多くの報告例があり、その溶媒効果に関しても良く研究されている。基底状態でルテニウム錯体のもつ大きな双極子モーメントが光励起により減少し、その結果引き起こされる溶媒分子の再配列による安定化の違いにより、発光スペクトルシフトが説明されている。また、錯体がシアノ基を持つためにプロトン溶媒ではシアノ基と溶媒分子との水素結合の効果も重要になっている。スペクトルのピーク波長は溶媒のアクセプター数とよい相関がある。これは固体発光についてもあてはまり、固体中に含まれている結晶溶媒のアクセプター数と発光極大波長は溶液中のものと類似した相関が得られる。

77K での固体粉末試料の発光スペクトルもまた溶媒分子効果が現れており、室温での結果同様に、 $\text{Ru}(\text{dbb})_2(\text{CN})_2 \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ 、 $\text{Ru}(\text{dbb})_2(\text{CN})_2 \cdot \text{CH}_3\text{COCH}_3$ 、 $\text{Ru}(\text{dbb})_2(\text{CN})_2$  の発光極大波長が異なっている。 $\text{Ru}(\text{dbb})_2(\text{CN})_2 \cdot \text{CH}_3\text{OH}$  結晶の発光寿命は  $1\mu\text{s}$  以下であるが、時間分解発光スペクトルを測定するとレーザー励起後  $50\text{ns}$  では  $625\text{nm}$  に観測された発光極大が、 $2000\text{ns}$  後には  $640\text{nm}$  にシフトする。また、 $\text{Ru}(\text{dbb})_2(\text{CN})_2 \cdot \text{CH}_3\text{COCH}_3$  結晶についても同様に長波長シフトしたが、シフト量はメタノールに比べて小さく、 $645\text{nm}$  から  $670\text{nm}$  である。無溶媒結晶  $\text{Ru}(\text{dbb})_2(\text{CN})_2$  では極大波長は  $680\text{nm}$  であり、スペクトルシフトは観測されない。これらの発光スペクトル変化は結晶中での溶媒分子の配向緩和が原因しているものと考えられる。

## 2. 白金錯体

平面型錯体である  $[\text{Pt}(\text{5dpb})\text{Cl}]$  ( $\text{5dpbH} = 1,3\text{-di}(5\text{-methyl-2-pyridyl})\text{benzene}$ ) は脱気したクロロホルム中で強い黄緑色発光を示す。この発光は  $^3(\pi, \pi^*)$  状態からのものであると帰属されているが、濃度上昇に伴いオレンジ色のエキシマー発光が観測される。これはピレンなどの有機化合物についてよく知られている。この錯体結晶は溶液中と同じように UV 照射下で黄色く発光する。溶液中で観測された発光スペクトルに類似した  $500\text{nm}$  付近に振動構造をもつ発光スペクトルが観測される。結晶をガラス基板上ですり潰すと、結晶の色は黄色のままであるが発光色はオレンジ色へと変化する。この現象はメカノクロミズムあるいはトライボクロミズムに分類されるが、 $^1\text{H NMR}$  などからすり潰しによる固体反応や空気中の水分などの混入は起こっていないことが確認されている。我々は  $\text{Pt}(\text{5dpb})\text{Cl}$  結晶の X 線結晶解析に成功し、錯体分子は分子間  $\pi$ - $\pi$  スタッキングによって 2 次元分子シートを形成していることが明らかにしている。この結晶解析データからシミュレーションによって得られた XRD パターンは、 $\text{Pt}(\text{5dpb})\text{Cl}$  の粉末結晶 XRD パターンとよく一致していることから、結晶構造はすり潰し前のものと変わっていないと結論できる。すり潰し試料のオレンジ発光は  $\text{Pt}(\text{5dpb})\text{Cl}$  の光励起状態でのダイナミクスから生じる現象であることが示唆される。温度を下げると発光色はオレンジ色から黄緑色へと変化する。 $120\text{K}$  以下では  $670\text{nm}$  のブロードな発光は消失する。この現象は温度変化に対して可逆的であり、温度上昇とともにオレンジ発光が再び現れる。 $\text{Pt}(\text{5dpb})\text{Cl}$  粉末のオレンジ発光を  $700\text{nm}$  でモニターすると、 $30\text{ns}$  の立ち上がりと  $1.2\mu\text{s}$  の減衰が観測される。 $500\text{nm}$  でモニターした発光減衰は単一指数関数で表されず、一般にエネルギーマイグレーションや結晶中の欠陥でのエネルギートラッピングで説明されるマルチ指数関数である。これらの現象は溶液中でのエキシマー発光で観測された現象と類似していることから、ここで述べた発光メカノクロミズムは固体状態でのエキシマー形成によるものと考えられる。結晶をすり潰すことによる表面積の増大に伴って、パッキングから開放された分子数が増大することで、顕著になった固体表面上の分子ダイナミクスによるものと推定される。