

4P050

エチルビオロゲンとテトラシアニド白金(II)錯体からなる 電荷移動塩の発光相の湿度依存性

(立教大理¹,立教大未来分子研セ²) ○加藤茜¹,松下信之^{1,2}

Humidity-dependence of luminescent phases of a charge-transfer salt composed of tetracyanidoplatinate(II) and diethylviologen

(Dept. Chemistry, Rikkyo Univ.¹, Research Center for Smart
Molecules, Rikkyo Univ.²) ○Akane Kato¹, Nobuyuki Matsushita^{1,2}

【序】テトラシアニド白金(II)酸イオンとジメチルビオロゲンからなる塩は白金錯体がドナー、ジメチルビオロゲンカチオンがアクセプターとしてはたらく電荷移動相互作用により発光を示すことを報告した¹。本研究ではアクセプターとしてジエチルビオロゲン(EV)を用いた塩においても同様に発光をすると期待し、合成を行い、性質を調べた。その際、低湿度では青緑に発光、高湿度では黄色に発光することがわかった。低湿度状態、高湿度状態の発光相(dry 相、wet 相)の湿度変化を、重量分析法によって定量的に調べた。また、単結晶が得られたので、黄色発光相(wet 相)について単結晶 X 線構造解析により結晶構造を明らかにした。

【実験】EVBr₂ の水溶液と K₂[Pt(CN)₄]の水溶液を混合し、濃厚条件で白色粉末を、希薄条件で無色針状結晶を得た。発光スペクトル測定と粉末 X 線回折測定により、得られた固体の発光相の変化・挙動を調べた。さらに、単結晶 X 線構造解析によって黄色発光相(wet 相)の結晶構造を明らかにした。

【結果と考察】母液中ないしは取り出してすぐの固体は黄色発光を示したが、吸引濾過で回収した固体は青緑発光を示した。

発光スペクトルを測定した結果(図 1)、発光極大波長は青緑発光相(dry 相)が 511 nm, 黄色発光相(wet 相)が 557 nm であった。粉末 X 線回折測定より dry 相と wet 相が異なる結晶相であることが確認できた。また、dry 相を加湿して一度 wet 相に変化させた後に放置自然乾燥すると、元の dry 相と発光スペ

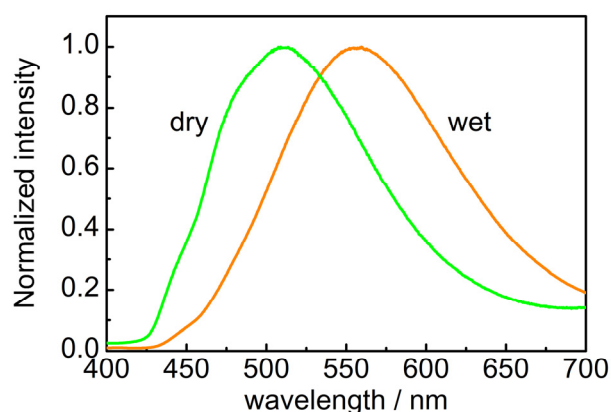


図 1. 発光スペクトル(励起光 365 nm)

クトルや粉末X線回折のパターンが一致した。このことから、発光相の変化は可逆的に起こることが明らかになった。このことは、水蒸気の取り込み・放出によってドナー・アクセプター間の電荷移動相互作用が変化していることを示唆している。

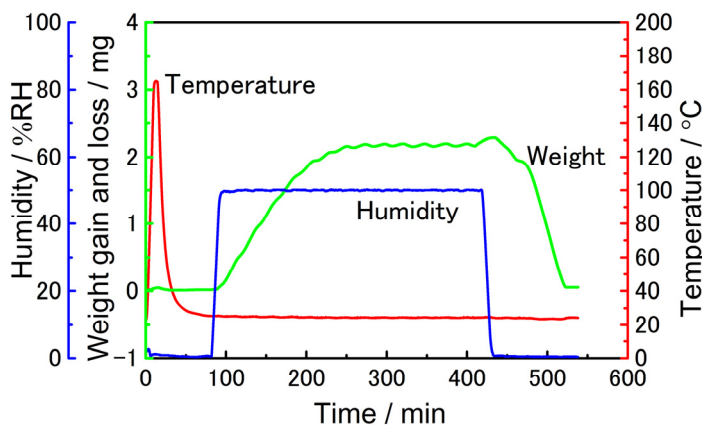


図 2. 50 %RH 下における重量変化

相変化の湿度依存性を調べるため、10~80 %RH の様々な湿度で長時間加湿し重量変化を測定した。一例として、50 %RH での測定結果を図 2 に示す。この重量増加から EV[Pt(CN)₄]-化学式あたりに取り込まれた水分子の数を算出した。相対湿度に対して水分子の数をプロットしたものが図 3 である。

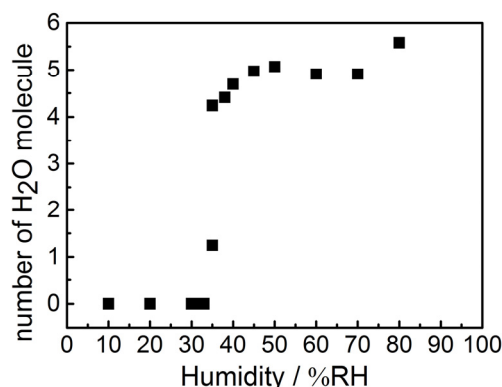


図 3. 一化学式あたりの取り込まれた水分子数の湿度依存性

dry 相と wet 相の境界は 32~40 %RH の間で、水 5 分子分の重量差があった。

単結晶 X 線構造解析の結果、wet 相は 5 水塩であることが明らかになり、重量分析の結果と一致した。また、wet 相の結晶中ドナーとアクセプターは交互に積層した構造で、カラムの軸方向から見ると EV の中心と白金錯体の中心はずれた配置をとっていた(図 4)。水分子がこのずれによってできた空間に取り込まれており、空間を保ったまま出入りできるため、可逆的な相変化が可能であると考えられる。

表 1. wet 相の結晶学的データ

Formula	EV[Pt(CN) ₄] \cdot 5H ₂ O
Formula weight	4538.52
Crystal system	monoclinic
Space group	C2/c
a/Å	6.9479(5)
b/Å	26.144(2)
c/Å	25.6450(18)
β /Å	95.403(2)
V/Å ³	4637.7(6)
Z	8
R1	0.0542
Temperature / K	173

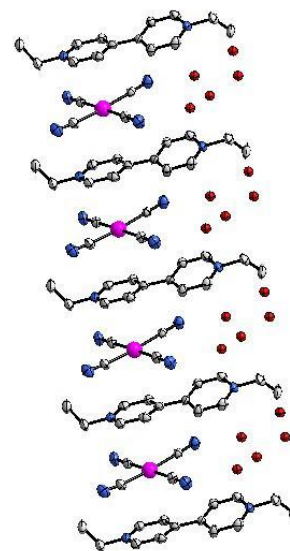


図 4. wet 相の結晶構造
● は水分子の酸素原子