

■受領No.1294

人工光合成素子としての Cu(I) 錯体における 光励起構造の制御と安定・安価な錯体の開発

代表研究者

浅野 素子

群馬大学 大学院理工学府 分子科学部門 教授



1. 研究目的

現代のエネルギー問題において、太陽光エネルギーの利用は大きな期待が持たれている。人工光合成は光エネルギーを化学エネルギーに変換して蓄えるものであり、その光エネルギー変換素子として Cu(I) 錯体が最近急激に注目を集めている。これは、Cu(I) 錯体が人工光合成における初期の電荷分離過程を担うことができ、かつ安価で豊富な供給可能な化合物であるからである。Cu(I) 錯体は光励起により、中心金属 Cu(I) から配位子への電荷移動励起状態を形成し、電子移動反応をおこす(図 1)。しかし Cu(I) 錯体の電荷移動励起状態は構造変化しやすく、そのため寿命が短くやや不安定な傾向があり、これまであまり着目されてこなかった。ところが最近、フェナントロリンとジホスフィン配位子をもつ Cu(I) 錯体において飛躍的に Cu(I) 錯体の電荷移動励起状態の寿命が延びることが報告された。これを機に Cu(I) 錯体は光エネルギー変換素子として注目され、盛んに研究がなされるようになった。しかし、なぜホスフィン配位子を導入すると寿命が延びるのかは、本質的には明らかになっておらず、試行錯誤的な錯体設計が行われているのが現状である。本研究では、フェナントロリンとジホスフィンを配位子としてもつヘテロレプティックな Cu(I) 錯体の励起構造を温度変化実験をもとに解明し、高効率なエネルギー変換系構築のための安定・安価な Cu(I) の設計を行うことを目的とした。

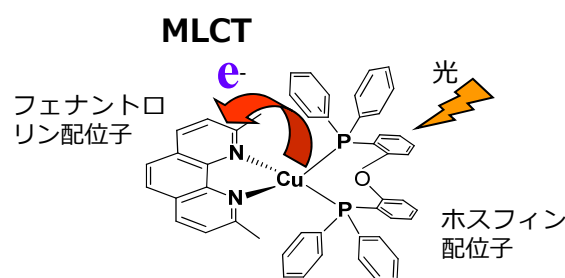


図 1. 典型的なフェナントロリン・ホスフィン Cu(I) 錯体 (発光寿命 16 μ s)。最低励起状態は Cu から配位子フェナントロリンへの電荷移動 (Metal-to-Ligand Charge Transfer, MLCT) 励起状態

2. 研究概要

2.1 Cu(I) 錯体の発光強度と発光寿命の温度変化測定

光励起により、フェナントロリンとジホスフィンを配位子としてもつヘテロレプティックな Cu(I) 錯体は Cu(I) からフェナントロリンへの電荷移動を起こし、この状態から、発光する。この室温での Cu(I) 錯体の発光は金属から配位子への電荷移動 (metal-to-ligand charge transfer, MLCT) 励起三重項状態からのりん光と、MLCT 励起三重項からの熱的に励起一重項状態に励起し発光する遅延けい光の重ね合わせである(図 2)。従ってその発光は励起三重項から励起一重項への熱分布の割合に依存するため、大きく温度変化することになる。従って、Cu(I) 錯体の発光の温度変化を調べることで、Cu(I) 錯体の励起構造を明らかにすることができる。

フェナントロリンおよびジホスフィン配位子を系統的に変えた数種の Cu(I) 錯体を用いて発光スペクトル、発光量子収量、発光寿命の温度変化測定を行った。200K-300K の温度範囲でジクロロメタンを溶媒とした。どの錯体でも温度を下げると発光スペクトルがレッドシフトし、発光強度が減少した。また、発光寿命が長くなった。これは Cu(I) 錯体の発光がりん光と遅延蛍光との重ね合わせであることと一致する。すなわち、温度の低下に伴って、熱励起を伴って起こる遅延蛍光が減少し、りん光が微増すると考えることにより、スペクトルのレッドシフト、発光収量、寿命の変化位が説明される。また温度変化の度合いは、ジホスフィン配位子に大きく依存することが明らかとなった。

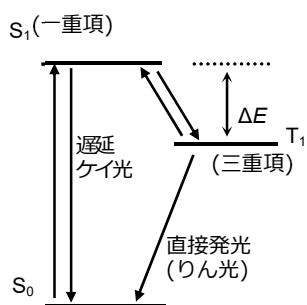


図 2. Cu(I) 錯体の励起状態からの緩和過程

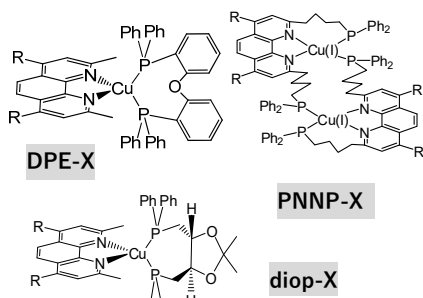


図 3. 種々の Cu(I) 錯体

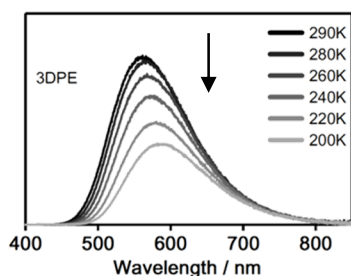


図 4. Cu(I) 錯体の発光スペクトルの温度変化の例 (DPE)

2.2 Cu(I) 錯体の励起構造の解析

発光の温度変化測定 (研究概要 2.1) で得られた実験結果は当初、申請者がかつてホモレプティックな Cu(I) フェナントロリン錯体で行った解析方法を用いて解析できると考えていたが、りん光の寄与の温度変化が大きく、用いることが適切でないことが明らかとなった。そこで、本研究ではあらたに発光収量と寿命の温度変化の比をとることによって励起一重項-励起三重項のエネルギー差およびりん光輻射速度定数を求める方法を開発した。この方法では温度変化する無輻射遷移を含まない関係式を用いるため、溶液中の比較的狭い温度範囲での実験結果を用いて解析可能である。これは、既知の寿命の温度変化に基づく解析の方法では、極低温から高温までの広い範囲の実験が必要で固体中に限られていたのとは大きく異なり適用の範囲が広い方法となった。

新たに開発した方法を用いて、前項で得られた実験結果を解析すると、ジホスフィン配位子依存性は輻射遷移速度と大きくかかわっていることが明らかとなった。すなわち、発光強度の温度変化の大きな錯体ほど励起三重項からの輻射遷移速度が小さくなっており、これらの錯体では発光が遅延蛍光の割合が大きくなっていった。このジホスフ

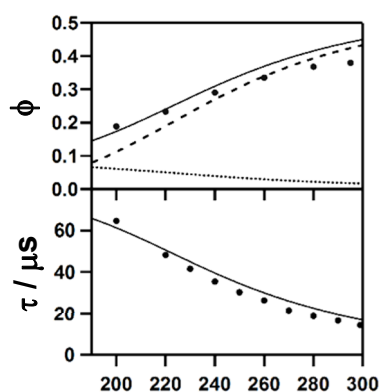


図 5. Cu(I) 錯体の発光スペクトルの温度変化の例 (DPE) (上) 発光収量 (●) の温度変化とシミュレーション (実線: 総発光量; 破線: 遅延蛍光収量; 点線: りん光) (下) 発光寿命 (●) とそのシミュレーション (実線)

イン配位子依存性から、Cu(I)錯体の励起状態においてはジホスフィン配位子の関わる励起状態の寄与が示唆された。この寄与を制御することが安定で長寿命なCu(I)励起状態の設計に重要であることが導かれた。

謝辞：成蹊大学理工学部 坪村太郎教授、西川道弘助教(現・物材研)、東京工業大学理学院 石谷治教授、竹田浩之助教にはCu(I)錯体の合成および議論で大変お世話になりました。深く感謝いたします。

3. 発表 (研究成果の発表)

- (1) Motoko S. Asano, Yoshifumi Yasuda, Michihiro Nishikawa and Taro Tsubomura, “Observation of Spin Polarization in the Charge Transfer Excited State of Copper (I) Complexes by Time-Resolved EPR Spectroscopy”, 15th International Symposium on Spin and Magnetic Field Effects in Chemistry and Related Phenomena (SCM 2017), 2017年9月 (Schluchsee, Germany).
- (2) Motoko S. Asano, Yoshifumi Yasuda, Takeshi Kodama, Michihiro Nishikawa, Taro Tsubomura, “Observation of Time-Resolved EPR Spectra of the Charge Transfer Excited State in Copper(I) Complexes”, The 11th Japanese-Russian Workshop on Open Shell Compounds and Molecular Spin Devices, 2017年11月(Awaji, Japan) (invited).
- (3) Motoko S. Asano, Sho Hashimoto, Takuya Shinozuka, Yasutaka Fushimi, Kotohiro Nomura, “Interaction between the End Group and the Main Chain of Conjugated Polymers by Time-resolved EPR and Fluorescence Spectroscopy”, Mol. Phys., in press (2018, published on line).
[doi.org/10.1080/00268976.2018.1510140]
- (4) 安田佳史, 田谷伊純, 須賀勇貴, 橋本祥, 浅野素子, 竹田 浩之, 石谷 治, “光エネルギー変換

素子としてのCu(I)錯体の励起構造のジホスフィン配位子依存性”, 日本化学会関東支部群馬地区研究交流発表会, 2017年12月(桐生)(ポスター賞受賞).

- (5) 浅野素子, 安田佳史, 垣添大地, 西川道弘, 坪村太郎, “銅(I)フェナントロリン・ジホスフィン錯体の励起緩和速度と発光の温度変化”, 2017年光化学討論会2017年9月(仙台).
- (6) 安田佳史, 田谷伊純, 浅野素子, 西川道弘, 坪村太郎, “ジホスフィン配位子を有したCu(I)フェナントロリン錯体のリン光速度と一重項-三重項エネルギー差”, 第67回錯体化学討論会, 2017年9月(札幌).