

フェムト秒発光分光による銅(I)フェナントロリン錯体の
光誘起擬ヤーン・テラー構造変化の実時間観測：
置換基による構造制御とその超高速ダイナミクスへの影響

(理研・田原分子分光) ○岩村宗高 竹内佐年 田原太平

【序】 1価の銅イオンに、2つのフェナントロリン分子が配位したビスフェナントロリン銅(I)錯体は、可視域に金属・配位子電荷移動 (MLCT) 遷移に帰属される強い吸収と燐光を示し、光触媒や太陽電池の光増感剤などの光化学的な応用面で注目されている。

また、これらの分子は、励起状態で大きな構造変化を示すことでも知られている。MLCT励起状態では、銅の酸化状態が1価から2価に変化するため、銅(I)錯体によく見られる四面体型から、銅(II)錯体に多い平面型錯体へと構造変化をする。代表的な分子である $[\text{Cu}(\text{dmphen})_2]^+$ (dmphen = 2,9-dimethyl-1,10-phenanthroline)では、Fig.1に示すように、二つの配位子の二面角が、基底状態では 90° であるが、MLCT励起状態では平面に近づくように配位子が回転すると考えられている。以前、我々は、超高速時間分解発光分光を用いて $[\text{Cu}(\text{dmphen})_2]^+$ の励起状態ダイナミクスを観測した。約200 fsの時間分解能で発光スペクトルを定量的に観測することにより、この錯体の光誘起構造変化に伴う発光スペクトルの変化を明らかにすることに成功した[1]。

ビスフェナントロリン銅(I)錯体の吸収、発光スペクトルは、フェナントロリン配位子の2,9位に導入された置換基によって大きく変化することが知られている。これは、基底状態、あるいは励起状態の錯体の構造が、置換基によって大きく変化するためであると考えられている。例えば、これらの錯体に共通して見られる550nm周辺の吸収は、配位子間の二面角が 90° では、対称禁制のため非常に弱いですが、フェニル基を置換基に持つ $[\text{Cu}(\text{dpphen})_2]\text{PF}_6$ (dpphen = 2,9-diphenyl-1,10-phenanthroline)では、この吸収が他に比べて強い。このことは、基底状態においてフェニル基の立体障害によりすでに二面角が 90° より歪んでいることを示唆する(Fig.2)。今回、構造変化に伴う発光ダイナミクスが置換基によってどのように変化するのかという興味から、置換基をフェニル、メチル、水素と系統的に変化させた銅(I)錯体の発光ダイナミクスのフェムト秒実時間観測を試みた。その結果、構造変化の速度と構造変化に伴うスペクトルシフトの大きさに系統的な置換基の影響が観測されたので、これを報告する。

【実験】 $[\text{Cu}(\text{phen})_2]\text{PF}_6$ (phen = 1,10-phenanthroline)、 $[\text{Cu}(\text{dmphen})_2]\text{PF}_6$ 、 $[\text{Cu}(\text{dpphen})_2]\text{PF}_6$ を合成し、これら錯体の CH_2Cl_2 溶液の(1)ストリークカメラを用いたピコ秒領域の時間分解発光スペクトル、(2)フェムト秒蛍光アップコンバージョン法による時間分解データ測定を行った。

【結果と考察】ピコ秒ストリークカメラとフェムト秒蛍光アップコンバージョン発光分光シス

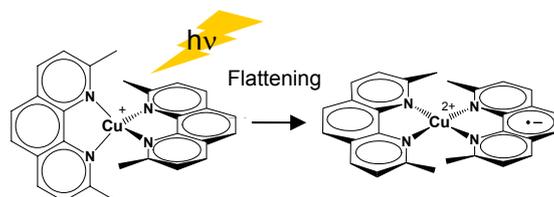


Figure 1. Photoinduced flattening distortion of $[\text{Cu}(\text{dmphen})_2]^+$

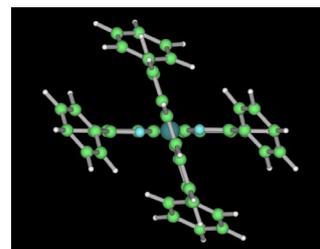


Figure 2. Optimized structure of $[\text{Cu}(\text{dpphen})_2]^+$ DFT calculation (B3LYP/6-31*).

テムの組み合わせにより、フェムト秒時間分解発光データを得た。 $[\text{Cu}(\text{phen})_2]^+$ 、 $[\text{Cu}(\text{dmpphen})_2]^+$ 、 $[\text{Cu}(\text{dpphen})_2]^+$ すべての系で、500 nm 周辺に、時定数 150 fs 以下で減衰する強い発光帯が観測された(発光帯①)。これに続き、600 nm~700 nm に、数百 fs~1 ps の寿命を持つブロードで、①に比べて弱い発光が観測された(発光帯②)。 $[\text{Cu}(\text{dmpphen})_2]^+$ 、 $[\text{Cu}(\text{dpphen})_2]^+$ では、②の減衰に対応して、新しい発光帯が、等発光点を示しながら長波長側に立ち上がり、寿命 10 ps 程度で減衰するのが観測された(発光帯③)。これらの時間分解発光データを指数関数を用いてフィッティング解析し、各寿命成分ごとの時間分解発光スペクトルを求めた(Fig.3)。発光帯①と②の面積強度は、基底状態の吸収スペクトルに見られる 400~500 nm の強い吸収帯と、500~600 nm の弱い吸収帯から計算される振動子強度に対応する値が得られた。従って、これらは全て構造変化前の第二励起一重項(S_2)状態、最低励起一重項(S_1)状態からの発光に帰属でき、①から②への発光スペクトルの変化は、 S_2 状態から S_1 状態への内部変換過程に相当する。また、③の発光スペクトルは、強度が②とあまり変わらないことと、②から③への発光ダイナミクスが溶媒の粘度依存性を持つことから、構造変化後の S_1 からの発光帯に帰属された。すなわち、②から③への発光スペクトルの変化は、励起一重項における構造変化に対応している。

置換基の違いによる変化としては、発光帯②の寿命が、 $[\text{Cu}(\text{phen})_2]^+$ で 200 fs、 $[\text{Cu}(\text{dmpphen})_2]^+$ で 660 fs、 $[\text{Cu}(\text{dpphen})_2]^+$ で 920 fs と、2,9 位の置換基が大きくなるほど遅くなる傾向が見られた。これは、立体障害が大きくなるに従って、構造変化の速度が遅くなることを示唆している。また、 $[\text{Cu}(\text{phen})_2]^+$ では観測波長領域に発光帯③が観測されない。これは、置換基の立体障害が小さいために、構造変化が大きく、発光帯③が観測領域外の長波長にシフトしたためであると考えられる。さらに、 $[\text{Cu}(\text{dpphen})_2]^+$ の発光帯②は、他の二つの錯体に比べて長波長側にシフトしているのは、吸収が示すとおり、配位子間の二面角が基底状態ですでに 90° より歪んでいるためであると考えられる。以上、観測されたダイナミクス、スペクトルの置換基による変化を、 S_1 、 S_0 エネルギー曲面の変化という観点から統一的に議論する。

Ref. [1] Iwamura, M.; Takeuchi, S.; Tahara, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 5248

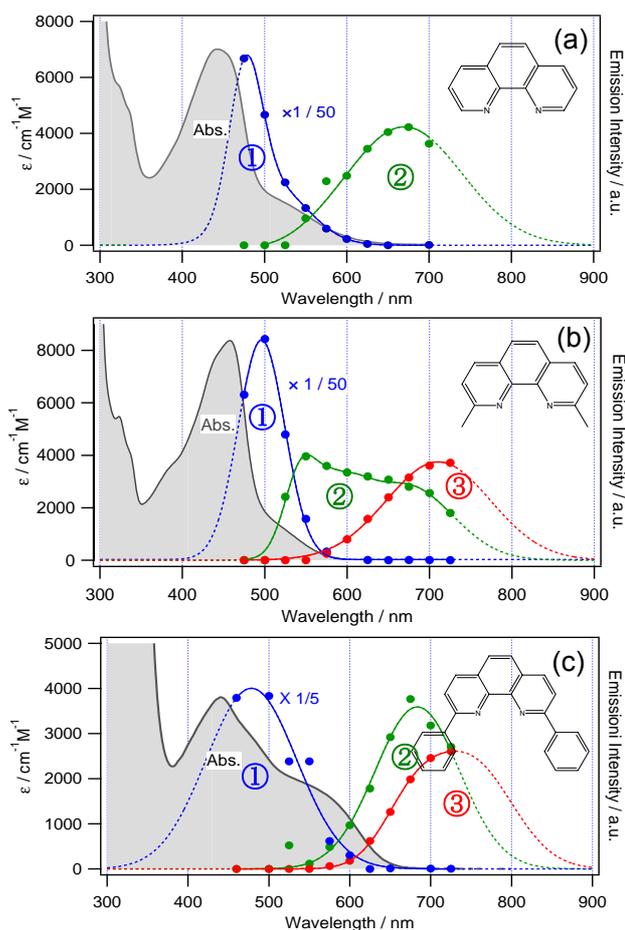


Figure 3. Fluorescence spectra of the transients observed in the up-conversion experiments of $[\text{Cu}(\text{phen})_2]^+$ (a), $[\text{Cu}(\text{dmpphen})_2]^+$ (b) and $[\text{Cu}(\text{dpphen})_2]^+$ (c) in CH_2Cl_2 . The absorption spectra are also shown for comparison. Curves on the plots represent the fits to the fluorescence spectra using single or multi peak Gaussian line shape functions.