

過渡吸収分光によるアルミニウム二核三重螺旋錯体の溶媒依存発光特性の解明

(九大院理¹・九大院工²) ○江原 巧¹・宮田 潔志¹・小野 利和²・久枝 良雄²・恩田 健¹
 Elucidation of Solvent Dependent Luminescence Properties of Dinuclear Triple-Stranded Helicates with Aluminum(III) Using Transient Absorption Spectroscopy. (¹Grad. Sch. Sci., Kyushu Univ., ²Grad. Sch. Eng., Kyushu Univ.) ○Takumi Ehara¹, Kiyoshi Miyata¹, Toshikazu Ono², Yoshio Hisaeda², Ken Onda¹.

Dinuclear triple-stranded helicates using Aluminum(III) ions show the various circularly polarized light emission depending on ligands; however, the excited characters are still unclear¹. In this study, we measured the transient absorption (TA) spectra after photoexcitation (Fig.1) and compared the dynamics of the Al(III) complexes with (Al-Me) and without (Al-H) methylation, which show different dependence of emission properties on a solvent.

The TA spectrum of Al-H, whose luminescence lifetime is shortened in high permittivity solvents, showed a significant change in spectral shape at 20 ps after photoexcitation in dimethyl sulfoxide (Fig.2). Considering that the emission spectra do not change with solvent, the transient species are assigned to a non-emissive excited state; likely the solvent-dependent charge-transfer excited states.

Keywords : Transient Absorption Spectroscopy; Aluminum(III) Complex; Excited-state Dynamics; Solvent Dependence

アルミニウム二核三重螺旋錯体は配位子の種類に応じて多彩な円偏光発光を示すが、励起状態の構造や、配位子の種類によって異なる溶媒依存性など未解明な点が多い¹。本研究ではメチル基修飾の有無によって大きく溶媒依存性が異なる特徴に注目し、光励起後のダイナミクスの溶媒依存性を過渡吸収分光法によって観測した。測定試料には、配位子のメチン部位が異なる2つの錯体 Al-Me、Al-H (Fig. 1)を用いた。

高誘電率溶媒中で発光寿命が短くなる Al-H は、DMSO 溶媒において励起後 20 ps でスペクトル形状が大きく変化した(Fig. 2)。発光スペクトルは溶媒によって変化しなかつたため、この過渡種は非発光性の励起状態と帰属される。したがって発光の溶媒依存性が溶媒に依存する CT 性の高次励起状態に起因することが示唆された。

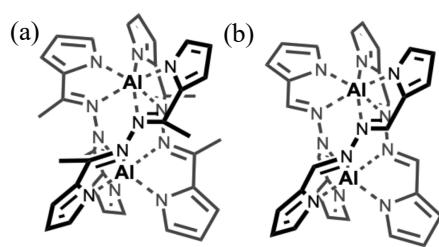


Fig. 1. Molecular structure of (a)Al-Me, (b)Al-H

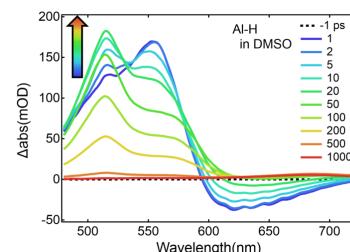


Fig. 2. Transient absorption spectra of Al-H in DMSO

1) Ono, T. et al. *Angew. Chem. Int Ed.* **2021**, 60, 2614–2618