

n-Bu 基をもつフェナントロリン Cu(I)ヘテロレプティック錯体における発光温度変化のジホスフィン配位子依存性

(群馬大院理工) ○咲間 隆也・下 真・竹田 浩之・浅野 素子

Temperature-Dependence of Emission in Heteroleptic Copper(I) Complexes Bearing di-*n*-Butyl Phenanthroline and Diphosphine Ligands

(Graduate School of Science and Technology, Gunma University) ○Ryuya Sakuma, Makoto Shimo, Hiroyuki Takeda, Motoko Asano

Heteroleptic copper(I) complexes bearing diimine and diphosphine ligands exhibit intense emission from metal-to-ligand charge transfer excited state. We examined temperature dependence of emission quantum yields and lifetimes of a series of copper(I) complexes bearing diphosphine ligands and *n*-Bu-phenanthroline, which has bulky substituent. On the basis of analysis of the temperature dependence, we discuss on relaxation process of the copper(I) complexes in terms of diphosphine ligand dependence.

Keywords : Photochemistry; Copper(I) Complexes; Temperature Dependence; The Excited State Structure

フェナントロリンとジホスフィン配位子を持つ Cu(I)ヘテロレプティック錯体は可視光を吸収し、MLCT 励起状態からの強い発光を示す。この発光はりん光と遅延蛍光の重ね合わせである (図 1)。本研究では、立体障害のため無輻射遷移の抑制が期待される *n*-Bu 基を持つフェナントロリン配位子と、Xantphos, DPEphos, diop の 3 種のジホスフィン配位子を持つ Cu(I)ヘテロレプティック錯体 (図 2) を用いて、溶液中の発光温度変化測定を行った (図 3)。これを基に、励起状態構造及び発光緩和過程の解析を行い、立体障害の大きなフェナントロリン Cu(I)ヘテロレプティック錯体におけるジホスフィン配位子依存性を議論する。各温度における量子収量及び発光寿命から緩和過程を解析し、式(1)から k_p 、 k_f 、 ΔE (S-T 間エネルギー差) を算出した。

$$\frac{\Phi}{\tau} = k_p + \frac{k_f}{3} \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_B T}\right) \quad (\text{eq.1})$$

いずれのジホスフィンの場合も、フェナントロリン 2,9 位にメチル基を持つ錯体に比べて、*n*-Bu 基を持つ錯体では無輻射遷移速度定数 k_{np} は減少し、輻射遷移速度定数 k_p は増加していた。 k_{np} の減少は、*n*-Bu 基の立体障害により構造変化が抑制されたためと考えられる。 k_p の増加は T_1 状態における MLCT の寄与の増加を示唆している。

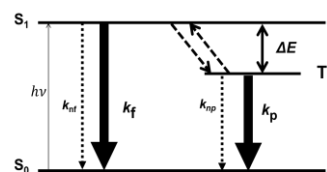


図 1. エネルギーダイアグラム。

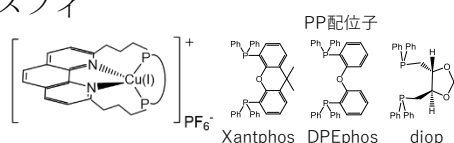


図 2. 錯体の構造。

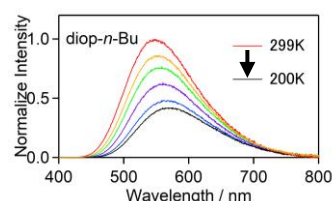


図 3. Cu(I) 錯体の発光温度変化。