

発光の温度変化によるヘテロレプティック Cu(I)錯体溶液中と薄膜の励起電子構造の比較

(群馬大院理工) ○下 真・佐藤 那哉・竹田 浩之・浅川 直紀・浅野 素子
 Comparison of Temperature Dependence of Emission from Heteroleptic Cu(I) Complexes in Solutions and in Thin Films (*Graduate School of Science and Technology, Gunma University*)
 ○Makoto Shimo, Tomoya Sato, Hiroyuki Takeda, Naoki Asakawa, Motoko S. Asano

Heteroleptic copper(I) complexes bearing phenanthroline and diphosphine ligands exhibit relatively intense emission. In this study, temperature dependence of emission properties of a series of Cu(I) complexes, which have electron withdrawing or donating groups at 4, 7 positions of phenanthroline, in solution and in thin films.

Keywords : Cu(I) Complexes; Temperature Dependence; Excited State Structure; Thin Film

フェナントロリンおよびジホスフィンを配位子とするヘテロレプティック Cu(I)錯体は MLCT 励起状態から強発光を示す。そのため、Cu(I)錯体は光機能性錯体としての応用が期待されている。本研究は、フェナントロリン配位子に電子吸引基¹⁾/供与基を導入した図1の Cu(I)錯体について、溶液中と薄膜状態の発光特性の違い明らかにすることを目的とした。発光スペクトルと寿命の温度変化を測定し、励起構造における周辺置換基依存性及び媒体依存性を考察した。

一連の Cu(I)錯体のジクロロメタン溶液中での発光スペクトル(300 K-200 K)は、温度の低下と共に強度が減少し、極大波長は長波長シフトした。また、発光寿命は温度の低下と共に伸長した。これらの結果は Cu(I)錯体の発光が燐光と熱活性化遅延蛍光の重ね合わせであることと一致する。励起一重項と励起三重項のエネルギー差 ΔE を求めると、溶液中では $1000-1200\text{ cm}^{-1}$ 程度となった。燐光輻射遷移速度定数には大きな置換基依存性が見られた($4 > 3 > 2 > 1$)。また、室温での発光量子収量は錯体 **4** が最も高く、室温での発光寿命は錯体 **4** が短くなった。これは温度変化測定から求めた燐光輻射遷移速度定数が錯体 **4** で最も大きいことと矛盾しない。薄膜中の発光寿命の温度変化(300 K~80 K)から算出した ΔE は、どの錯体でも 700 cm^{-1} 程度となり、溶液中よりも $300-400\text{ cm}^{-1}$ 程度減少した。薄膜状態では構造変化が制限され、励起状態での配位子間の二面角変化の程度が抑えられたと考えられる。そのため、最低励起状態への遷移に関わる軌道間の交換相互作用が溶液中よりも小さくなったと考えられる。

1) Takeda, H.; Monma, Y.; Ishitani, O. *ACS Catal.* **2021**, *11*, 11973-11984.

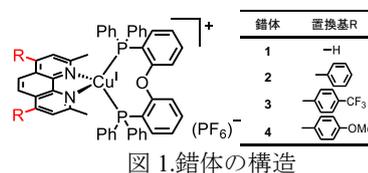


図1.錯体の構造

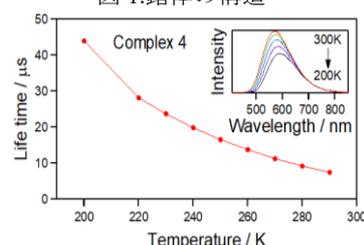


図2.溶液中錯体**4**の温度変化

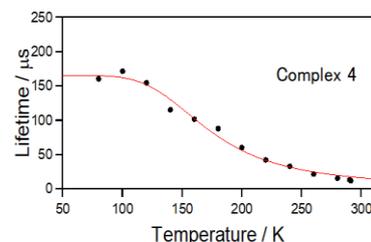


図3.薄膜中錯体**4**の温度変化