人工光合成を指向した電荷分離素子としての安価なCu(I)錯体の開発と機能解明

群馬大学大学院理工学府分子科学部門　浅野素子

化石燃料や原子力への依存度を減らすため、再生可能エネルギーとして太陽光エネルギーが期待されている。人工光合成は、光エネルギーを化学エネルギーに変換し蓄えるもので、保存が容易であるため長いスパンで考えると極めて有望とされる。光合成の初期過程では、まず光にあたった色素が電荷分離をおこす。この電荷分離した状態をいかに安定に長く、安価な材料で作れるようにするかは高効率の光エネルギー変換素子をえるため非常に重要な要素である。Cu(I)フェナントロリン錯体は可視光励起により、電荷移動励起状態を形成し、発光する。これまで光励起により電荷分離を得るため、多くの可視光を吸収する金属錯体が提案されてきたが、高価な第二遷移金属を用いた化合物がほとんどであった。Cu(I)錯体は第一遷移金属で比較的安価で期待されるものの、励起状態での構造変化を伴いやすく、電荷分離状態の寿命の短くなる傾向がある。本研究では、Cu(I)フェナントロリン錯体のうち、1つの配位子をジホスフィンとすることで比較的長寿命発光をもつ錯体に着目し、その室温付近での発光のメカニズムの解明を発光の温度変化実験と基に行い、さらに発光寿命を支配する要因について考察した。

図1に示す2種のCu(I)錯体を含む4種のCu(I)フェナントロリン・ジホスフィン錯体を選んで実験を行った。ジホスフィン配位子として、ビス（2-ジメチルホスフィト）フェニルエーテル（以下DPEPhos)および4,5-ビス(ジフェニルホスフィノメチル)-2,2-ジメチル-1,3-ジオン(以下diop)を持つ錯体を2種ずつ選んだ。2016年3月現在、diop配位子をもつ錯体**2**はフェナントロリンCu(I)錯体として、室温では世界最長の発光寿命を示す(26 μs, Nishikawa *et.al.*, Dalton Trans., **2015**, *44*, 411)。これらの錯体は可視部－近紫外部にCu(I)イオンから配位子フェナントロリンへの電荷移動（MLCT）吸収遷移に基づく光吸収を示し、可視部にブロードな発光を示す。配位子の置換基を変えても用いた4種の錯体では吸収・発光波長などには大きな変化は見られなかった。

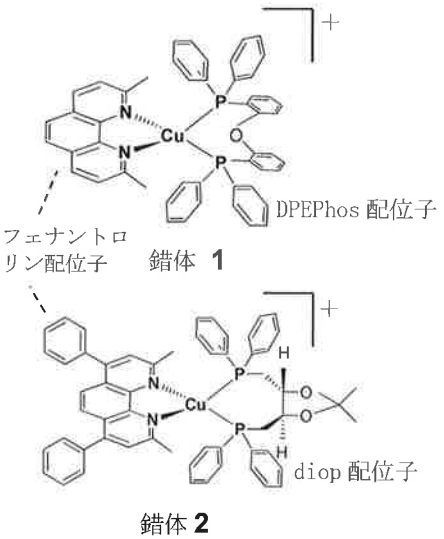

図1　Cu(I)錯体の構造

発光スペクトルの温度変化（200 K - 300 K）は、DPEPhos配位子錯体とdiop配位子錯体とで傾向が分かれた。基本的には、いずれの錯体でも、温度を上げると発光強度が増加し、発光はブルーシフトする。室温付近での発光が、三重項からのりん光と一重項からの遅延ケイ光の重ね合わせであることが確認された（図2)。しかし、diop錯体では発光強度の温度変化がDPEPhos錯体より、著しく大きかった。２つのdiop錯体において、発光強度の温度変化から一重項―三重項のエネルギー差を求めた。この値は発光スペクトルの温度変化シフトから求めた値と一致した。一方、DEPPhos錯体では強度の温度変化とスペクトルのシフトから求めた値は一致せず、室温付近では新たな無輻射遷移のチャンネルがあることが示唆された。発光状態はCu(I)からフェナントロリン配位子へのMLCT遷移が主であるものの、発光特性は大きく、ホスフィン配位子に依存している。配位子間電荷移動遷移の関与も含めて、ホスフィン配位子設計が重要な役割を果たしていることが明らかとなった。

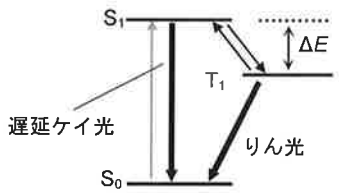

図2　Cu(I)錯体の発光スキーム