

# イリジウム錯体の電子状態の研究 (第3報)

— 三重項—三重項間吸収の溶媒効果 —

大橋 ゆか子

## A Study on the Electronic Excited States of Iridium Complexes (3)

— Solvent Effect of Triplet-Triplet Absorption Spectra —

Yukako Ohashi

### I はじめに

遷移金属の錯体は、酵素および触媒にみられるように、反応速度に著しい影響を与えるという重要な性質を持つ。応用面で盛んに利用されているのにも拘らず、これら金属錯体の反応機構中で果す役割については、まだ解明されていないことが多く、基礎的研究が待たれている。

そこで、著者は遷移金属錯体の電子状態の研究の一環として、イリジウム(III)イオン( $\text{Ir}^{3+}$ )とフェナントロリン(phen)およびジピリジン(bpy)との錯体について励起状態間の吸収を測定してきた。<sup>1-3)</sup>  $[\text{IrCl}_2(\text{phen})_2]\text{Cl}$ および $[\text{IrCl}_2(\text{bpy})_2]\text{Cl}$ の錯体は次のi-iiiの電子励起状態がある。i)  $\text{Ir}^{3+}$ 内でのd電子の励起(dd), ii) phen又はbpy内での $\pi$ 電子の励起( $\pi\pi^*$ )およびiii)  $\text{Ir}^{3+}$ のd電子がphen又はbpyの空いた $\pi$ 軌道( $\pi^*$ )へ移動する電荷移動励起( $d\pi^*$ )。これら三種類の性格の異なる励起準位が上記の錯体中では近接して存在する。そこで著者らは

溶媒の変化という小さな環境の変化を加えた場合の最低励起状態の変化を測定し、モデルを用いてその機構を説明した。<sup>3)</sup>

今回はphenをメチル基が2個置換した5,6-ジメチルフェナントロリン(5,6-Mephen)に変えることにより、 $\pi$ および $\pi^*$ のエネルギーを変化させた。この錯体 $[\text{IrCl}_2(5,6\text{-Mephen})_2]\text{Cl}$ について最低三重項からの吸収スペクトルを測定し、前回用いたモデルにより予想される結果が得られるかどうか検討した。

### II 実験方法および装置

**試料**  $[\text{IrCl}_2(5,6\text{-Mephen})_2]\text{Cl}$ は、 $[\text{IrCl}_2(\text{phen})_2]\text{Cl}$ の合成法に従って合成し<sup>4)</sup> 77Kで発光寿命、発光スペクトルを測定して純度を確認した。溶媒はN,N-ジメチルホルムアミド(DMF)と水の混合溶媒を用いた。体積比95%DMF-水、体積比45%DMF-水、と水である。DMFは分光的純度のものを用い、水は三回蒸留した。

**装置** 励起状態からの吸収スペクトル

### III 結果と結論

発光スペクトルと発光寿命の測定 三種のDMF-水混合溶媒を用いた77Kでの発光スペクトルは、 $[\text{IrCl}_2(\text{phen})_2]\text{Cl}$ と $[\text{IrCl}_2(5,6\text{-Mephen})_2]\text{Cl}$

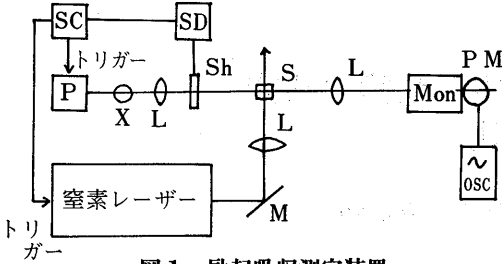


図1 励起吸収測定装置

SC:シャッターコントローラー, SD:シャッタードライバ, Sh:電磁シャッター, P:キセノンランプ用パルス電源, X:キセノンランプ, L:レンズ, S:試料, M:鏡, Mon:分光器, PM:光電子倍增管, OSC:オシロスコープ

の測定は図1の装置で行なった。試料溶液は1cmの角セルに入れ、窒素レーザー(モレクトロン社, モデルUV24, 1MW, 光パルス巾10ns)を集光して励起し、キセノンランプをモニター用光源として励起直後の吸収をオシロスコープで測定し、写真法で解析した。キセノンランプは、100W定常光用のランプに300 $\mu\text{s}$ のパルス電圧を加圧しパルス光源として用いた。

**吸収強度の補正** 溶媒の変化, 配位子の交換による励起状態からの吸収強度( $\epsilon_T$ )の変化を検討するために, 各試料溶液の励起分子数が等しくなるよう条件を整えた。基底状態の吸収スペクトルも溶媒によって少し移動するため, 励起波長337.1nmでの基底状態からの吸収強度( $\epsilon_{337.1}$ )が等しくなるように各試料の濃度を調整した。励起は高い一重項状態へ行なわれるが, (i)用いた錯体は室温でけい光を出さない。(ii) $\text{Ir}^{3+}$ は重原子で一重項-三重項間相互作用が大きく, 項間交差の収率は1とできる。2つの理由から, 上の条件下で求めた励起状態吸収の $\epsilon_T$ は相対的に比較できる。

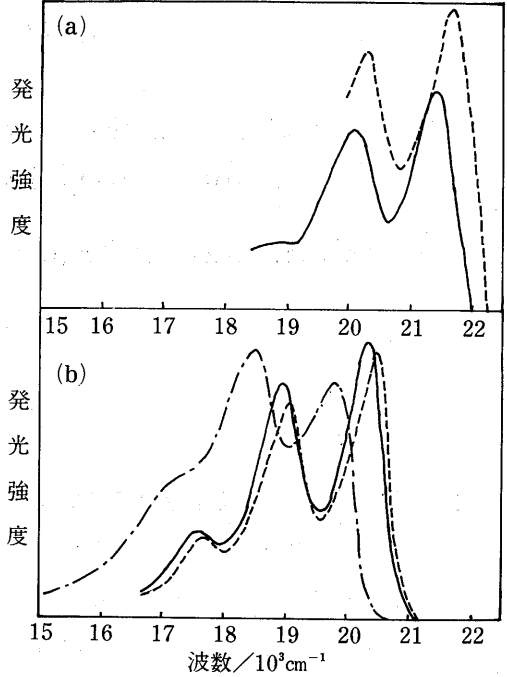


図2 イリジウム錯体の77Kでのりん光スペクトル

(a)  $[\text{IrCl}_2(\text{phen})_2]\text{Cl}$ , —: 95%DMF-水, .....: 45%DMF-水,  
(b)  $[\text{IrCl}_2(5,6\text{-Mephen})_2]\text{Cl}$ , —: 95%DMF-水, .....: 45%DMF-水, ---: 水

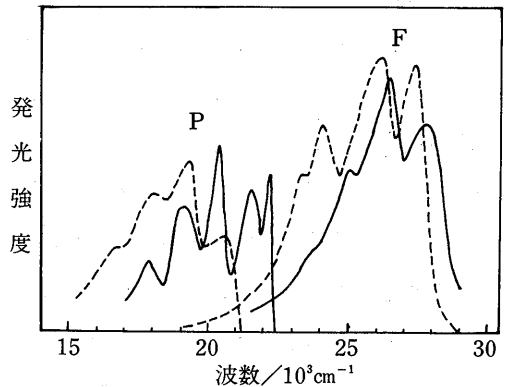


図3 phen(—)および, 5,6-Mephen(.....)の77K, エタノール-メタノール(体積比4:1)中での発光スペクトル

F:けい光スペクトル, P:りん光スペクトル(文献5)

表1 イリジウム錯体の77Kでのりん光寿命

溶媒	[IrCl <sub>2</sub> (phen) <sub>2</sub> ]Cl	[IrCl <sub>2</sub> (5,6-Mephen) <sub>2</sub> ]Cl
95%DMF-水	9.3μs	149μs
45%DMF-水	16.7μs	244μs
水	4.1μs	23μs

6-Mephen)<sub>2</sub>]Clについて図2に示す。又、りん光寿命は表1に示す。配位子のメチル置換によるπ軌道の変化を見るため、配位子の発光スペクトルの測定も行なった(図3)。配位子はりん光の他にけい光も出すが、錯体を形成すると77K、室温共りん光しか見られない。図3より、メチル基の導入により、ππ\*励起の最低一重項状態(1ππ\*)が700cm<sup>-1</sup>、最低三重項状態(3ππ\*)が1500cm<sup>-1</sup>安定化したことが解る。図2に見られるように、[IrCl<sub>2</sub>(phen)<sub>2</sub>]Clのりん光は95%DMF-水から45%DMF-水に変化することにより220cm<sup>-1</sup>高エネルギー側に移動しており、前報<sup>1)</sup>で示したモデルと一致する。又、[IrCl<sub>2</sub>(5,6-Mephen)<sub>2</sub>]Clのりん光の95%DMF-水と45%DMF-水との差は、[IrCl<sub>2</sub>(phen)<sub>2</sub>]Clの2分の1である。<sup>3</sup>dπ\*は<sup>3</sup>ππ\*より溶媒効果を受けやすいことから、この結果は[IrCl<sub>2</sub>(5,6-Mephen)<sub>2</sub>]Clの最低三重項状態(T<sub>1</sub>)中の<sup>3</sup>ππ\*成分が、[IrCl<sub>2</sub>(phen)<sub>2</sub>]ClのT<sub>1</sub>よ

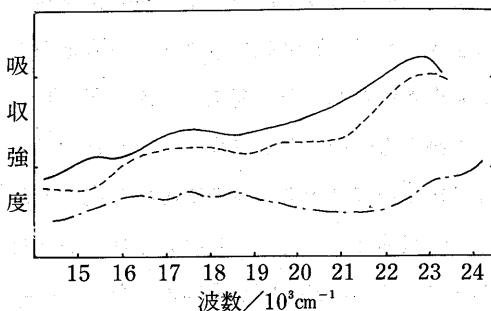


図4 [IrCl<sub>2</sub>(5,6-Mephen)<sub>2</sub>]Clの三重項-三重項間吸収スペクトル

—: 95%DMF-水, - - -: 45%DMF-水,  
- · - · -: 水

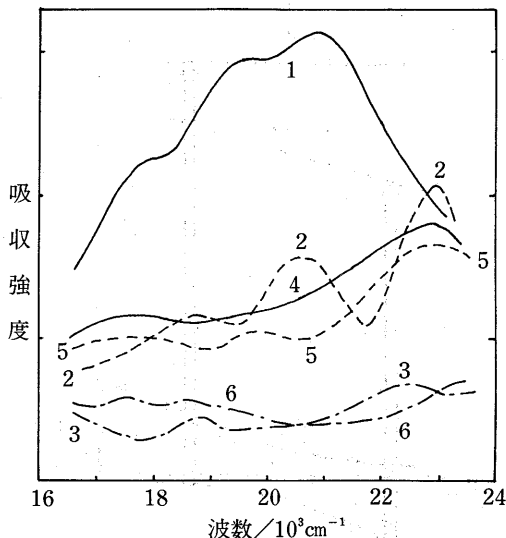


図5 イリジウム錯体の三重項-三重項間吸収の吸収強度の比較

[IrCl<sub>2</sub>(phen)<sub>2</sub>]Cl, 1: 95%DMF-水, 2: 45%DMF-水, 3: 水  
[IrCl<sub>2</sub>(5,6-Mephen)<sub>2</sub>]Cl, 4: 95%DMF-水, 5: 45%DMF-水, 6: 水

り大きいことを示唆している。表1に示した77Kでのりん光寿命が[IrCl<sub>2</sub>(phen)<sub>2</sub>]Clに比し、5,6-Mephen錯体は10倍も長いことも、同様にT<sub>1</sub>中の成分の変化で説明できる。三重項励起状態間の吸収スペクトル 図1の装置を用いて測定した[IrCl<sub>2</sub>(5,6-Mephen)<sub>2</sub>]ClのDMF-水混合溶媒における三重項-三重項間(T-T)吸収を図4に示す。又、図5にはε<sub>T</sub>の溶媒変化を比較するため、[IrCl<sub>2</sub>(phen)<sub>2</sub>]ClのT-T吸収スペクトルも同時に示した。[IrCl<sub>2</sub>(phen)<sub>2</sub>]Clは95%DMF-水から45%DMF-水、水へと溶媒がより極性なものになるにつれ、(i)吸収スペクトルが高エネルギー側へ移動し、(ii)ε<sub>T</sub>が減少する。この変化は図6の(a)に示すモデルで説明できた。即ち、T<sub>1</sub>中の<sup>3</sup>dπ\*成分が溶媒の極性の増加と共に減少し、<sup>3</sup>ππ\*成分が増加する。励起状態間の吸収は、<sup>3</sup>dπ\*→<sup>3</sup>dπ\*\*, <sup>3</sup>ππ\*→<sup>3</sup>ππ\*\*のように、同じ性格の状態間の吸収が強度を持つ。従って、95%DMF-水では主に<sup>3</sup>dπ\*→<sup>3</sup>d

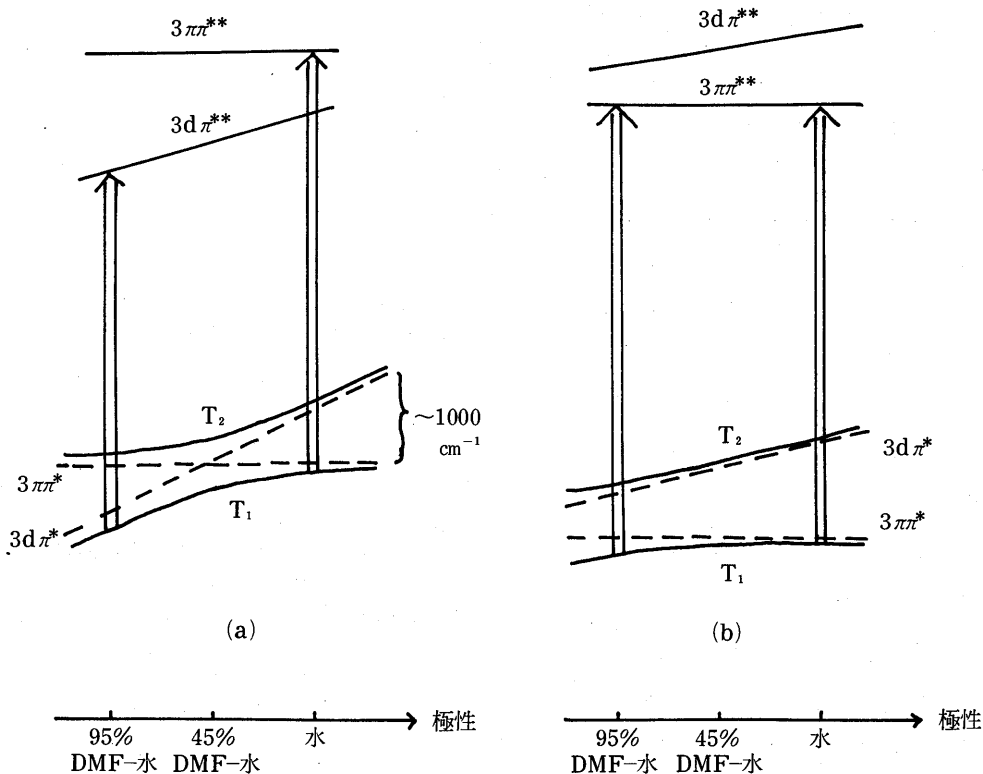


図6 イリジウム錯体のエネルギー準位と溶媒の極性の関係

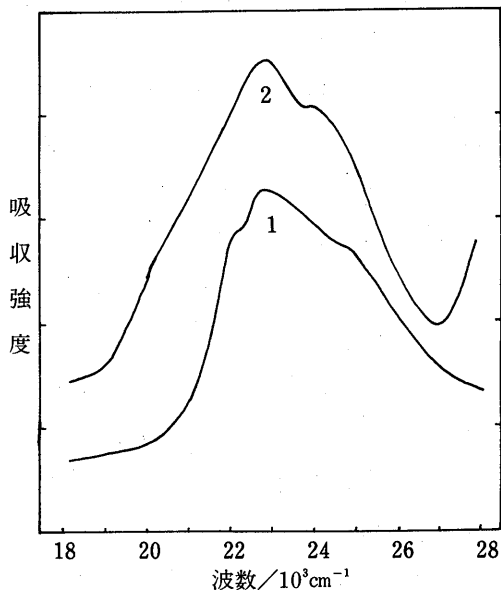


図7 配位子の三重項-三重項間吸収の吸収強度の比較

1: phen, 2: 5,6-Mephen, 溶媒はエタノール-メタノール (4:1)

$\pi^{**}$ 吸収が、45%DMF-水では $3d\pi^* \rightarrow 3d\pi^{**}$ と $3\pi\pi^* \rightarrow 3\pi\pi^{**}$ 吸収が混ざり、水溶液では主に

$3\pi\pi^* \rightarrow 3\pi\pi^{**}$ 吸収が現われる。 $3d\pi^* \rightarrow 3d\pi^{**}$ 吸収の位置が、 $3\pi\pi^* \rightarrow 3\pi\pi^{**}$ 吸収の位置より低エネルギーであるため、(i)の変化が現われる。又、 $3d\pi^* \rightarrow 3d\pi^{**}$ の方が $3\pi\pi^* \rightarrow 3\pi\pi^{**}$ より大きな $\epsilon_T$ を持つため、(ii)の変化が生じる。

一方、図5より明らかなように  $[\text{IrCl}_2(5,6\text{-Mephen})_2]\text{Cl}$  においては、Phen 錯体程ははっきりしたT-T吸収スペクトルの溶媒効果は見出されなかった。配位子のみのT-T吸収の測定も行なったが(図7)、phenと5,6-Mephenでスペクトルの位置の変化は小さく、吸収強度にも著しい差は見られなかった。従って、5,6-Mephen 錯体の場合は、 $T_1$ の性格がこの溶媒変化の範囲ではあまり変化しないことを示している。図6の(a)に示したように $3\pi\pi^*$ と $3d\pi^*$ のエネルギー差は $1000\text{cm}^{-1}$

前後であるため、メチル置換によって $^3\pi\pi^*$ が $\sim 1500\text{cm}^{-1}$ 安定化することから、図6の(b)のように $^3\pi\pi^*$ の方が $^3d\pi^*$ より低くなる可能性が大きい。従って、 $T_1$ は溶媒によらず、ほとんど $^3\pi\pi^*$ 成分から成ると考えられる。りん光スペクトルの溶媒による移動が小さいこと、りん光寿命が長いこともこれを支持する。

以上のように、低い $^3\pi\pi^*$ をもつ配位子をつけたIr錯体を用いることにより、前報<sup>1)</sup>のモデル(図6の(a))から予想された結果を得ることが出来、上記モデルの妥当性が確認された。溶媒が水になった場合、 $^3d$ 状態の $T_1$ への寄与がりん光スペクトルおよび寿命から予測されるが、これは以後検討するつもりである。

最後に、本研究のため嘱託研究員として受け入れて下さり、研究の指導助言をいただいた理化学研究所長倉三郎主任研究員および研究に際しいろいろ便宜を計って下さった理化学研究所理論有機研究室の研究員の方々に謝辞をささげたい。

## 引用文献

- (1) 大橋ゆか子：イリジウム錯体の電子状態の研究，文教大学紀要，11：59-64. 1978，同，12：61-63，1978.
- (2) Y. Ohashi & T. Kobayashi：A Study of Triplet-State Formation in Iridium (III) Complexes Using a Picosecond Laser Pulse, J. Phys. Chem., 83：551-552, 1979.
- (3) Y. Ohashi & T. Kobayashi：A Study on Electronic Excited States of Iridium (III) Complexes Containing Bipyridine and Phenanthroline Ligands. Solvent Effect on Triplet-Triplet Absorption Spectra, Bull. Chem. Soc. Japan, 52：2214-2217, 1979.
- (4) Broomhead, J. A. & Grumley, W.：Iridium and Rhodium Mon. and Bis (1, 10-phenanthroline) Complexes and Optical Isomers of Iridium, Rhodium, Chromium and Cobalt. Dihalogenobis (1, 10-phenanthroline) Complex Cations, Inorg. Chem., 10：2002-2009, 1971.
- (5) R.J. Watts, G.A. Crosby & J.L. Sansregret：Excited States of Transition Metal Complexes. A Spectroscopic Measurement of  $d\pi^*-\pi\pi^*$  Interactions in Iridium (III) Complexes, Inorg. Chem., 11：1474-1483, 1972.