



白金の同族元素としてのニッケル錯体の光励起状態

九州大学 小川 知弘

2023年10月より、九州大学理学部化学科の分光分析化学研究室に助教として着任した小川と申します。ニュースレターの執筆の機会をいただき、感謝いたします。僭越ながら、これまでの研究に関して紹介させていただきます。

光化学反応では、光を吸った分子が反応を行うために励起状態を十分な時間保つ必要があるため、マイクロ秒の励起状態を有する Ru^{II}, Ir^{III}, Pt^{II} などの貴金属を用いた錯体が盛んに研究されてきました。これらの貴金属を、安価な遷移金属で置き換えることが注目されています。¹

近年、[Ru(bpy)₃]²⁺に代表される d⁶ 電子配置を有する錯体として、Fe^{II} 錯体のみならず Cr⁰ 錯体や Mn^I 錯体などが精力的に研究され、発光性を示すほど励起寿命が長い化合物が見いだされました。² 一方で、同じく光機性能性が知られる平面四配位の Pt^{II} 錯体と同族の Ni^{II} 錯体は、その励起状態の研究がほとんどなされていません。上記の背景から、私はスイスのパーゼル大学の Prof. Oliver S. Wenger の研究室にて、Pt^{II} 錯体と同じ平面四配位の Ni^{II} 錯体の励起寿命に関する研究を行いました。

1) 強発光性を示す Pt^{II} 錯体と同型構造の Ni^{II} 錯体の光励起状態

平面四配位の Pt^{II} 錯体は配位座の六配位八面体の錯体より励起状態での歪みが大きいいため、固体状態やポリマー中のリジッドな環境下では強発光性を示しますが、室温の溶液中で強発光のものは多くはありません。[Pt(N[^]C[^]N)Cl] (N[^]CH[^]N=1,3-dipyridyl benzene) は室温の CH₂Cl₂ 中で高い発光量子収率(0.6)と長い励起状態の寿命(7 μs)を持つことで知られています。本研究では、その中心金属を Ni にした [Ni(N[^]C[^]N)Cl] を、フェムト秒パルス光を用いた過渡吸収測定で測定し、Pt と Ni の違いを実験的に検証し

ました。¹ MLCT 吸収帯を励起したところ、生成された MLCT 励起状態は 1 ps に満たず ³d-d 状態へ移行し、ピリジン部をより強い配位子場を与える N-ヘテロサイクリックカルベンで置き換えても、予想に反し MLCT の寿命はほとんど変わらず ³d-d 状態に内部転換する挙動がみられます。この結果は、Ni^{II} 錯体の MLCT 状態を長寿命化させることが難しいことを示し、これまででない分子設計が必要になることを示しています。³

2) Ni^{II} 錯体の MLCT 状態の長寿命化

この難しい課題に対し、非常に強い配位子場とリジッドな配位環境を組み合わせることで、MLCT 励起状態を長寿命化できないかを試みました。その設計として、三座のカルベン配位子と、単座のイソシアニドを組み合わせることで極めて強い配位子場を与え、さらに平面構造の上下を覆うようにイソシアニドをかき高く修飾し、Ni^{II} の空き配座と溶媒との相互作用を防ぎつつリジッドな構造をもつように工夫しました。その結果、イソシアニドのかき高さに応じて、MLCT の長寿命化が過渡吸収分光により観測されました。その MLCT 状態は溶媒種の依存性を示し、非配位性の CH₂Cl₂ 中では配位性の CH₃CN 中よりも長寿命であり、CH₃CN の配位による ³d-d 状態の生成の促進が示唆されます。その励起状態は最もかさ高い配位子を用いた場合、48 ps まで長寿命化できることが明らかになりました。⁴

以上のように、Ni^{II} 錯体の MLCT 励起状態が配位子の設計により長寿命化できることがわかってきました。Ni^{II} 錯体は近年、光照射により種々の触媒反応を進行することでも注目を集め、その励起状態の制御は、重要な研究対象となると考えられます。

1. J. K. McCusker, *Science* **2019**, *363*, 484
2. C. Wegeberg, O. S. Wenger, *JACS Au* **2021**, *1*, 1860
3. T. Ogawa, O. S. Wenger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2023**, *62*, e2023128
4. T. Ogawa, N. Sinha, B. Pfund, A. Prescimone, O. S. Wenger, *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144*, 21948