

光増感性色素を配位した二核ロジウム超分子錯体の吸収スペクトルに関する実験と理論研究

(阪大院・理¹, 神奈川大院・理²) ○片岡 祐介¹, 佐藤 好², 北河 康隆¹, 齋藤 徹¹, 中西 康之¹, 川上 貴資¹, 山中 秀介¹, 奥村 光隆¹, 森 和亮², 山口 兆¹

【序】

近年、触媒活性の期待できる貴金属骨格に光増感性色素を配位させ、単一分子内に光補修・電子移動・触媒活性サイトを集約させた超分子金属錯体が注目されている。これらの錯体の成功例として、犠牲試薬などの存在下で可視光照射下にて効率的に水からの水素発生を行う触媒や二酸化炭素の還元触媒に高活性を示す錯体触媒が報告されており、光励起/分子内電荷移動/触媒反応を駆使した人工光合成モデルとして興味を持たれている。しかしながら、報告されている超分子錯体の多くは、骨格構造に由来した複雑な電子状態を形成している為、電子状態・光吸収・触媒活性の相関を系統的に調査する事は大変困難とされている。その為、超分子錯体触媒の更なる発達の為には、よりシンプルな骨格構造を持つ超分子錯体を用いて、構造・吸収スペクトル・触媒活性を実験・理論の両分野から、詳細に研究する必要がある。本研究では、実際に水からの水素発生に有用である事が確認されている Rh_2 paddlewheel 骨格^[1-2]を用いて、よりシンプルな錯体構造の超分子金属錯体 $[Rh_2(9-Ant)_4]$, $[Rh_2(9-Ant)_2(CH_3COO)_2]$ (9-Ant=9-anthracene-carboxylato)を合成し、その基底電子状態・励起状態を実験・理論の両方から調査した。更には、触媒活性(水の光分解反応)と吸収スペクトルとの相関性についても調査を行った。

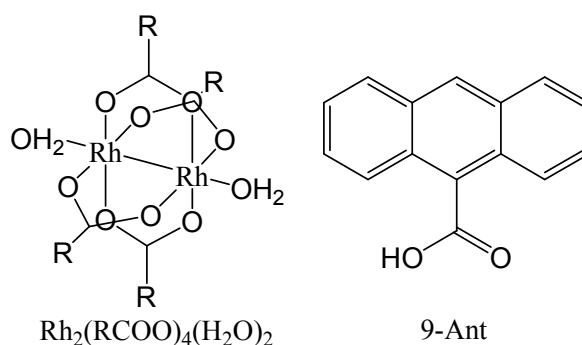


Fig.1. Molecular Structure of (a) $Rh_2(RCOO)_4(H_2O)_2$ and (b) 9-Ant ligand

【実験】

超分子錯体は $Rh_2(CH_3COO)_4(H_2O)_2$ と 9-Ant との配位子交換反応によって合成を行い、再結晶化は THF/CH₃OH 溶媒から行った。得られた錯体は、元素分析、FT-IR、単結晶 X 線構造解析によって同定し、構造を決定した。スペクトル測定は、THF 溶媒を用いて 300K 下で行った。触媒反応(水の光分解反応実験)は、閉鎖系循環装置

/全自動定量測定システムと 500W Xe lamp を用いて、照射波長（320, 340, 380, 400, 420nm）依存性の水素発生量を調査した。

【理論計算】

単結晶 X 線構造解析によって得られた座標を基に、溶液中(SCRF; CPCM 法)での基底一重項と最安定三重項の構造最適化・振動数計算(UB3LYP/LANL2DZ(for Rh), 4-31G(for ligands) level)を行った。励起状態計算は、時間依存密度汎関数法 TD-DFT(UB3LYP/LANL2TZ(for Rh), 6-31G*(for ligands) level)での計算を行い、各錯体間の電子状態・励起状態の比較を行った。超分子金属錯体の量子化学計算は、全て Gaussian 09 program package を使用した。

【結果と考察】

$\text{Rh}_2(9\text{-Ant})_2(\text{CH}_3\text{COO})_2$ の単結晶 X 線構造解析によって得られた結晶構造を Fig.1. に示す。 Rh_2 骨格に対して 9-Ant と CH_3COO の配位構造は、*Cis* 配置を形成しており、それらが二量体形成をする事で、‘Dimer of Dimer’ かつ ‘*cis-cis*’ 配置という大変珍しい錯体骨格構造を構築していた。量子化学計算による基底状態計算の結果、‘Dimer of Dimer 構造’ を保つ driving force として $\text{Rh}(\text{d}\pi^*)\cdots\text{O}$ に由来する相互作用を形成している事が確認できている。一方、 $\text{Rh}_2(9\text{-Ant})_4$ 錯体は、他の unit と多量体形成していない一般的な ‘Dimer 構造’ を形成していた。発表では、これらの錯体の実験・計算結果に関して、詳細な報告を行う予定である。

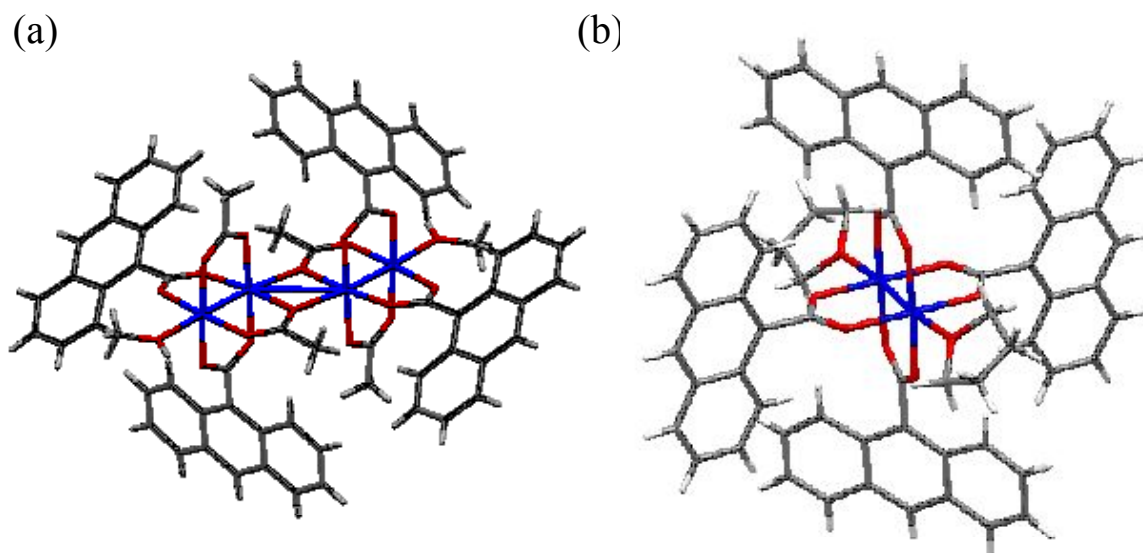


Fig.2. Crystal structure of Rh-Supramolecular complexes (a) $\text{Rh}_2(9\text{-Ant})_2(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{CH}_3\text{OH})_2$ (b) $\text{Rh}_2(9\text{-Ant})_4(\text{THF})_2$ (Rh: blue, O: red, C: gray, H: white)

Reference

- [1] Y. Kataoka, W. Mori, *et. al.*, *Chem. Lett.*, 2010, 39, 358.
- [2] Y. Kataoka, W. Mori, *et. al.*, *Energy Environ. Sci.*, 2009, 2, 397.