

1P073

赤外時間分解分光によるルテニウム水錯体水溶液の光活性研究

(¹東工大院理工、²新潟大工、³JST・さきがけ)

○田中 誠一¹、八木 政行²、恩田 健^{1,3}、腰原 伸也¹

Photoactivity study of Ruthenium (II) aqua Complexes in Water by Time-Resolved Infrared Spectroscopy

(¹ Tokyo Tech., ² Niigata Univ., ³ JST-PRESTO)

○Sei-ichi Tanaka¹, Masayuki Yagi², Ken Onda^{1,3}, Sinya Koshihara¹

【序論】人工光合成において水の酸化分解を促進する金属錯体のひとつにルテニウムアコ(II)錯体がある。この錯体はアコ(H₂O)配位子を他の配位子と近い位置に有していることで、暗条件下で配位子の孤立電子対とのプロトン共役電子移動(Proton Coupled Electron Transfer, PCET)がおり、酸化反応を促進するルテニウムオキソを形成する[1]-[4]。ルテニウムアコ錯体の中で[Ru(tpy)(pynp)OH₂]²⁺は*cis/trans*異性体が存在しており、光照射によって*trans*構造から不可逆的に*cis*構造へと変化するが酸化作用は*trans*体の方がはるかに高い。したがって、酸化触媒の実用化のためには、この高い酸化作用を保ったまま光異性化反応を押さえることが必要となる。しかし前述のPCETが数多く研究されているのに対して、光異性化反応についてはわずかな報告例しかない。Meyerらは[Ru(bpy)(OH₂)₂]²⁺において吸収・発光スペクトルと*cis/trans*構造変換量子収率の議論から、*trans*構造が光平衡状態でそこから*cis*構造へゆっくりと戻ることを報告しており、同時に異性化反応に光置換反応が寄与していることも提案している[5]。また、Fordらは光置換、光異性化において、光照射によって³MLCT (Metal to Ligand Charge Transfer) 状態が生成し、さらにより低エネルギーにあるLF状態(d-d状態)へ移ることにより、反応が進行することを報告している[6]。したがって光反応の理解のためには³MLCTとLFの位置や発光、反応との関係を明らかにすることが重要となる。

そこで我々はRu錯体の光異性化ダイナミクスを時間分解赤外(Time Resolved Infrared: TR-IR)分光法により解明することを目指した。測定した試料は、異性体を持たず、水酸化触媒作用が詳しく調べられている[Ru(tpy)(bpy)OH₂]²⁺と、光異性化を起こし、種々のルテニウムアコ錯体の合成材料となる*trans*-[Ru(tpy)(pynp)Cl]⁺である。前者は³MLCT状態が最低励起状態であるためMLCT発光し、後者はLF状態への素早い移行によってMLCT発光が起こらないと考えられている。

【結果と考察】 [Ru(tpy)(bpy)OH₂]²⁺を重水(D₂O)中で測定したTR-IRスペクトルと量子化学計算の結果を図 1(a)に示す。図中、上が遅延時間 100 ps でのTR-IRスペクトルであり、青線が[Ru(tpy)(bpy)OH₂]²⁺、赤線がbpyの水素がすべて重水素に置換された[Ru(tpy)(bpy-d₈)OH₂]²⁺である。また下が量子化学計算の結果で、バースペクトルの赤色がbpy、青がtpy、緑がbpyとtpyに帰属される基準振動を示している。図から分かるように、TR-IRスペクトルと量子化学計算は強度分布の差異はあるもののよく一致している。また同位体置換による振動エネルギー変化から各ピークが主にどちらの配位子の寄与による基準振動かも明らかになった。次に励起状態の動的過程を明らか

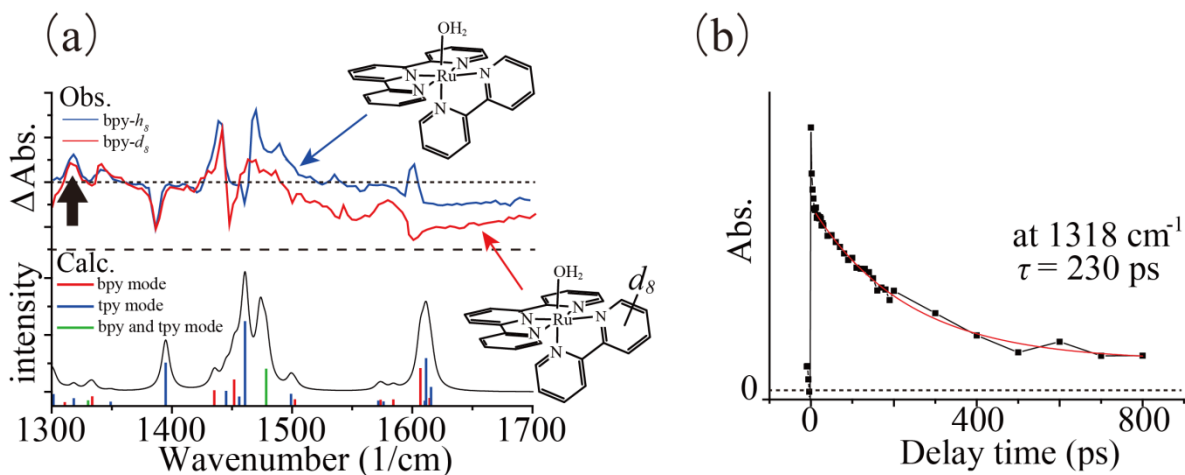


図 1 (a) : TR-IR スペクトル(100 ps)と量子化学計算の比較 (b) : 1318 cm^{-1} ピークの時間依存曲線

にするためピークの緩和寿命を測定した。図 1 (b)には、tpyへ帰属される 1318 cm^{-1} のピークの時間依存曲線を示した。このピークでは 240 ps 程度の短い寿命で減衰していることが分かった。この結果は、 $^3\text{MLCT}$ 状態よりも低エネルギーに LF 状態があり、そこへの緩和により $^3\text{MLCT}$ 状態の寿命が短くなり、発光が見られなくなるという予想を支持する。

次に光活性の $\text{trans-}[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{pynp})\text{Cl}]^+$ の重水中での TR-IR スペクトルを図 2 (a) に示した。このピークの量子化学計算や同位体置換による帰属は現在行っている途中であるが、その緩和寿命について測定したところ(図 2 (b))、9.7 ns という長い寿命を得た。これは前述の錯体の 240 ps に比べると非常に長い。この結果は、 $\text{trans-}[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{pynp})\text{Cl}]^+$ では LF 状態が $^3\text{MLCT}$ 状態より高エネルギー側にあるため、そこへの緩和は起きにくいとする予想と一致する。また光異性化反応は、準安定な $^3\text{MLCT}$ 状態から熱的に

LF 状態へ遷移してから起こると考えられる。今後は $\text{cis-}[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{pynp})\text{Cl}]^+$ の観測も行い、また帰属された各ピークの時間依存性や励起波長依存性を詳細に調べることにより、LF 状態と MLCT 状態のエネルギー関係や反応性との関連について明らかにしたい。

参考文献

- [1] Concepcion, J. J.; et al., *J. Am. Chem. Soc.* 2008, **130**, 16462.
- [2] Yagi, M.; et al. *Photochem. Photobiol. Sci.* 2009, **8**, 139.
- [3] Pramanik, N. C. et al., *Transition Met. Chem.* 1997, **22**, 524.
- [4] Yagi, M.; et al. *Dalton Trans.* 2011, **40**, 3802.
- [5] Durham, B.; et al. *J. Am. Chem. Soc.* 1980, **102**, 600.
- [6] Malouf, G.; et al. *J. Am. Chem. Soc.* 1977, **99**, 7213.

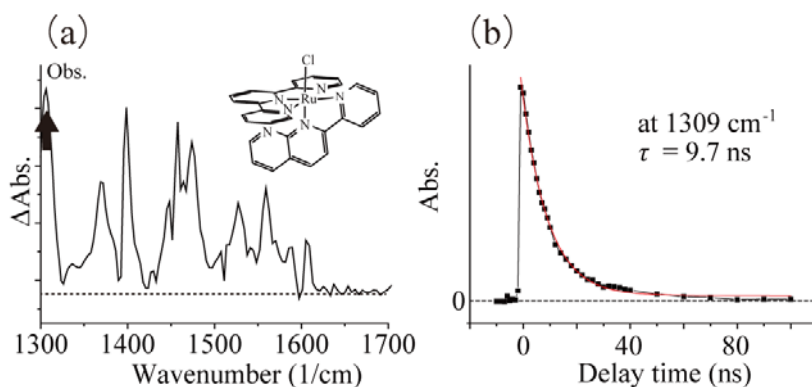


図 2 (a) : TR-IR スペクトル(100 ps) (b) : 1309 cm^{-1} ピークの時間依存曲線