

時間分解赤外分光による遷移金属錯体光化学過程の解明

(さきがけ/JST¹, 東工大院理工²)

○恩田 健^{1,2}、田中 誠一²、向田 達彦²、船木 将孝²、丹野 恭平²

Elucidation of photochemical processes in transition metal complexes using time-resolved infrared spectroscopy

(PRESTO/JST¹, Tokyo Tech²) ○Ken Onda^{1,2}, Sei'ichi Tanaka², Tatsuhiko Mukuta², Masataka Funaki², Kyohei Tanno²

【序】近年、エネルギー問題や環境問題の解決のため化学的な手法を用いた様々な光機能性物質、例えば人工光合成や太陽電池、光触媒、光応答性物質などが盛んに開発されている。このような物質における光機能を正しく理解するためには、その複雑な形状の中で広い時間領域にわたって起こる動的過程を実時間、その場観測する必要がある。そこで我々はこのような測定を目指して様々な超高速分光手段を開発し、粉体触媒や表面反応、有機結晶などに適用してきた[1]。本研究では、新たにこのような物質で広く用いられながら十分に分からない遷移金属錯体の光物理、光化学過程を時間分解赤外振動分光(TR-IR)で明らかにすることを試みた。特にそのプローブとして、このような錯体に広く用いられているヘテロ共役環状配位子の振動モード(1000-1700 cm^{-1})に着目した。これまでの有機結晶を用いた我々の研究から、このような振動モードが局所的な電荷移動や構造変化の良いプローブになることがわかっている[2]。

【実験】測定は広帯域のフェムト秒赤外レーザーを用いたポンプ・プローブ法により行った。プローブに用いる中赤外パルス(時間幅 120 fs, 線幅 150 cm^{-1})は、チタンサファイア再生増幅器の出力から光パラメトリック増幅(OPA)、差周波発生(DFG)により得た。ポンプ光も同様に再生増幅器の出力の一部を用い、第2高調波発生により 400 nm 光、または OPA および和周波発生(SFG)により 700-400 nm の光を得た。試料を透過した赤外光は、分光器で分散させた後、64 チャンネルの赤外検出器で同時検出を行った。この測定の時間分解能は 200 fs、エネルギー分解能は 3 cm^{-1} 程度である。

【結果と考察】従来の金属錯体における TR-IR 測定は、赤外吸収が強く独立したピークを与える CO や CN 伸縮振動に限られており、より一般的な配位子であるヘテロ共役環状配位子の過渡振動スペクトルをきちんと測定し、帰属した例は無かった。そこでまず始めに、最も利用されている配位子のひとつであるジイミン配位子 (bpy = 2,2'-bipyridine, bpm = 2,2'-bipyrimidine) の励起状態における振動スペクトル測定およびその振動ピークの基準振動モードへの帰属を行った。図 1 には $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{bpm})](\text{PF}_6)_2$ を KBr 法で測った基底状態の赤外ス

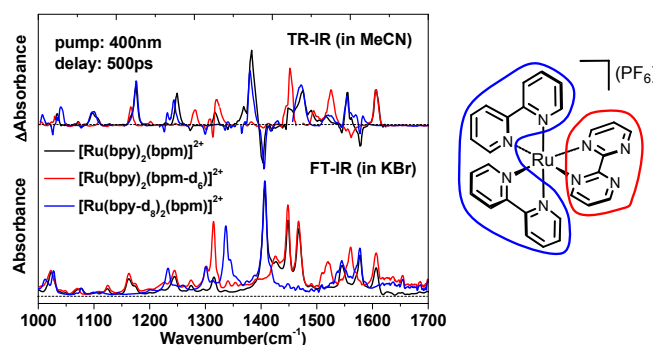


図 1. $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{bpm})](\text{PF}_6)_2$ の構造と基底状態および励起状態の赤外スペクトル、各色は異なる配位子を同位体置換したことを示す

図 1 には $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{bpm})](\text{PF}_6)_2$ を KBr 法で測った基底状態の赤外ス

ペクトルおよびそのアセトニトリル溶液に 400 nm の光を照射した後 500 ps の赤外吸収変化スペクトルを示した。ここで黒線は全ての水素が軽水素のもの、青線は bpy を重水素化したもの、赤線は bpm を重水素化したものである。このように同位体置換による波数シフトを考慮した上で、量子化学計算で得られた振動スペクトルと比較することにより、得られた全ての振動ピークを基準振動モードへ帰属することに成功した[3]。

次にこれらの結果を踏まえ、各ピークの時間依存性を調べたところ 1600 cm^{-1} 付近に存在するピークのみ他とは異なる振る舞いを示すことを見いだした[3, 4]。1600 cm^{-1} のピークは図 2 に示したように 20 ps 程度で高波数シフトするのに対して、他のほとんど全てのピークは同図の 1610 cm^{-1} のピークと同様に波数シフトはせずに 20 ps 程度で強度が増大する。さらにこの時間変化を溶媒、配位子、励起波長、反応条件などを変えて測定することにより、1600 cm^{-1} のみ異なる電子状態、すなわち中心金属励起状態 (^3MC) に帰属され、他のピークが金属-配位子電荷移動状態 ($^3\text{MLCT}$) に帰属されることがわかった。金属錯体において ^3MC は、無輻射遷移や配位子交換反応を起こす前駆的状态と考えられており、この成果はそのような状態を分光学的に捉えた最初の例となる。

このように金属錯体における指紋領域の時間分解振動スペクトルを丁寧に観測することにより、その電子状態や動的過程の詳細を明らかにできることが明らかになった。そこでこれらの成果を踏まえさらに、人工光合成において水の酸化使われるルテニウム錯体(田中他 2P029) [5]、 CO_2 の還元に使われるレニウム錯体(船木他 3P028)、有機 EL の発光体として用いられるイリジウム錯体(丹野他 4P029)、スピנקロスオーバー鉄錯体(向田他 2P028)などの励起状態ダイナミクスを明らかにした。これらの詳細はポスターにて報告するが、その一例として図 3 にはレニウム錯体の結果を示した。振動スペクトル変化およびその帰属から電荷移動後、弱い $\pi-\pi$ 相互作用を介してフェニル基が 20 ps 程度かけて分子内回転する様子を捉えることに成功した。

【参考文献】

- [1] 恩田「分光研究」**62**, 213 (2013), 恩田「応用物理」**83**, 456(2014), 恩田他「日本物理学会誌」**69**, 531(2014).
- [2] Y. Matsubara, et al. *J. Phys. Soc. Jpn*, **80**, 124711 (2011). N. Fukazawa, et al. *J. Phys. Chem. C*, **116**, 5892 (2012). N. Fukazawa, et al. *J. Phys. Chem. C*, **117**, 13187 (2013). K. Onda, et al. *Acc. Chem. Res.* **47**, 3494 (2014).
- [3] T. Mukuta, et al. *Inorg. Chem.* **53**, 2481 (2014).
- [4] K. Onda, et al. *Ultrafast Phenomena XIX, Springer Proc. in Physics*, **162**, 475 (2015).
- [5] S. Tanaka, et al. *J. Photochem. Photobio. A: Chem.* in press.

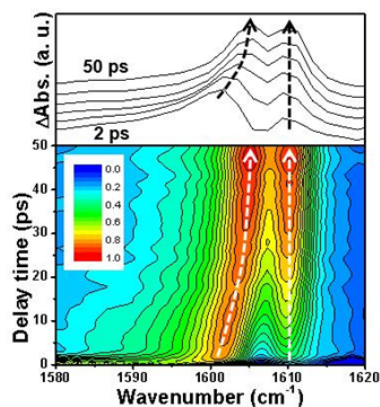


図 2. $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ を 400 nm の光で励起した後のスペクトル形状変化

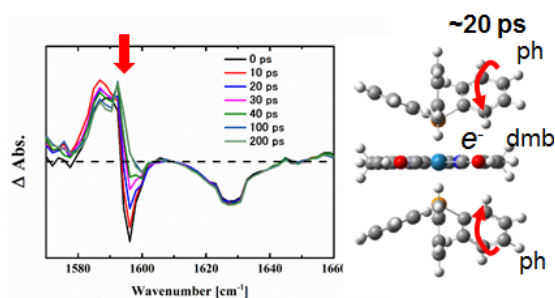


図 3. $[\text{Re}(\text{dmb})(\text{CO})_2\{\text{P}(\text{p-FPH})_3\}_2]^+$ の時間分解振動スペクトルと得られた構造変化