

## 時間分解赤外分光法による

[Ru(tpy)(pynp)OH<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>異性体の励起状態特性の解明

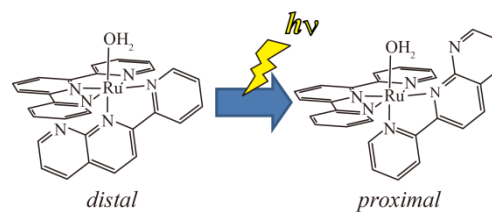
(東工大院理<sup>1</sup>, 新潟大<sup>2</sup>, JST-さきがけ<sup>3</sup>) ○田中 誠一<sup>1</sup>, 高橋 宏輔<sup>2</sup>, 平原 将也<sup>2</sup>,  
腰原 伸也<sup>1</sup>, 八木 政行<sup>2</sup>, 恩田 健<sup>1,3</sup>

Characterization of the excited states of [Ru(tpy)(pynp)OH<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>  
isomers in aqueous solution using time-resolved infrared spectroscopy

(Tokyo Tech<sup>1</sup>, Niigata Univ.<sup>2</sup>, JST-PRESTO<sup>3</sup>) ○Sei'ichi Tanaka<sup>1</sup>, Kosuke Takahashi<sup>2</sup>,  
Masanari Hirahara<sup>2</sup>, Shin-ya Koshihara<sup>1</sup>, Masayuki Yagi<sup>2</sup>, Ken Onda<sup>1,3</sup>

【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。このアコ錯体の中でFig.1に示した[Ru(tpy)(pynp)OH<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>には *distal* / *proximal* の2つの異性体が存在しており、光照射によって *distal* 構造から不可逆的に *proximal* 構造へと変化することが報告されている<sup>[1]</sup>。酸化作用は *distal* 体の方がはるかに高く、酸化触媒の実用化のためには光異性化反応を押さえることが必要となる。この異性化反応は分子構造的な特徴と量子化学計算から *distal* 体の<sup>3</sup>MLCT状態から、OH<sub>2</sub>配位子が解離した5配位型のペンタ中間体を経由することで引き起こされている可能性が予測されている<sup>[2]</sup>。そこで、本研究では触媒反応環境下に近い水溶液中における *distal* および *proximal* -[Ru(tpy)(pynp)OH<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> の光異性化ダイナミクスを時間分解赤外 (Time Resolved Infrared: TR-IR) 分光法により明らかにした<sup>[3]</sup>。

【実験】室温溶液状態でのTR-IRスペクトル測定と量子化学計算を行った。TR-IRスペクトルはポンププローブ法を用いて観測した。ポンプ光源にはps領域ではチタンサファイアレーザーの2倍波である400 nmを、ns領域ではYAGレーザーの2倍波である532 nmを用いた。また、プローブ光には光パラメトリック増幅器の差周波によって発生した約1000~2000 cm<sup>-1</sup>の赤外光を用いた。これをD<sub>2</sub>Oで調製した溶液試料に照射し、プローブ光の透過光を多チャンネルMCT検出器によって観測することでTR-IRスペクトルを得た。量子化学計算はMPW1/PW91 LanL2DZレベルの構造最適化と基準振動計算を行い、比較によって振動帰属を行った。



[Ru(tpy)(pynp)OH<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>  
Fig. 1 研究対象分子

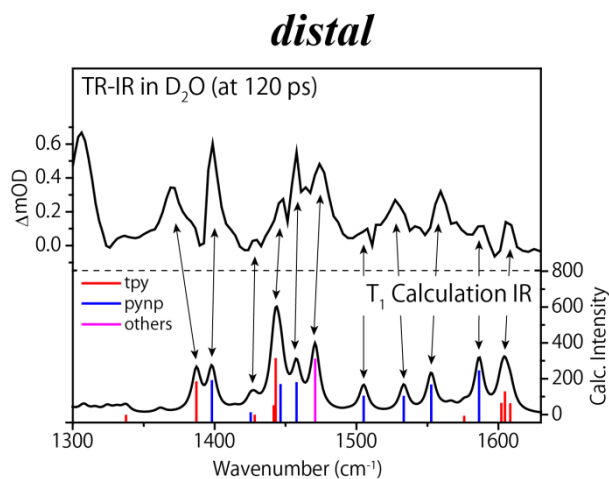


Fig. 2 重水中のTR-IRスペクトル

【結果と考察】 Fig. 2 に重水中の *distal*- [Ru(tpy)(pynp)OH<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> のTR-IRスペクトルを示す。スペクトルには量子化学計算による振動スペクトルのシミュレーション結果と、配位子ごとの振動の分類をバースペクトルで併記している。全体的に量子化学計算の結果と良く一致しており、量子化学計算の構造最適化と基準振動計算の結果が妥当であることが分かる。*proximal*体でも同様に量子化学計算と良い一致を示していた。また、分子軌道計算の結果から、観測された電子状態はpynp配位子への<sup>3</sup>MLCT遷移であると帰属された。これらの結果を用いて光異性化反応の検証を行うため、S<sub>0</sub>およびT<sub>1</sub>状態の構造を比較することにした。Fig. 3 にその結果を示す。図中にはT<sub>1</sub>(<sup>3</sup>MLCT)状態の構造に半透明でS<sub>0</sub>状態の構造を重ねて示している。図中pynp配位子がS<sub>0</sub>状態で平面であったのに対し、T<sub>1</sub>状態で大きく歪んでいることが分かる。一方*proximal*体はOH<sub>2</sub>配位子に多少の変化が生じていたが特筆すべき変化はない計算結果が得られた。歪んだpynp配位子は*proximal*体側へねじれるような変化であり、この構造が光異性化反応のペンタ中間体の引き金になっていると考えられる。*distal*と*proximal*体でS<sub>0</sub>状態の構造に大きな差異がないことから、両者で<sup>3</sup>MC状態はS<sub>0</sub>状態から同程度のエネルギー位置にあると考えるとFig. 5のような光異性化反応のエネルギーダイアグラムが予測できる。まず光励起によって*distal*体は準安定な<sup>3</sup>MLCT状態に遷移する。この状態はpynp配位子が大きく*proximal*側に歪んでいることで不安定であり、反応中間準位である<sup>3</sup>MC状態を経由し、OH<sub>2</sub>配位子が脱離しペンタ中間体となり、最終的に*proximal*体へと異性化する。一方で*proximal*体側は光励起しても分子内水素結合によってかなり安定な<sup>3</sup>MLCT状態に変化するためS<sub>0</sub>状態に直接的に緩和する。観測された両異性体の励起状態寿命(*distal*体 τ=9.7 ns, *proximal*体 τ=6.9 ps)もこのモデルと一致しており、この解析結果の正当性が裏付けているものと考えている。

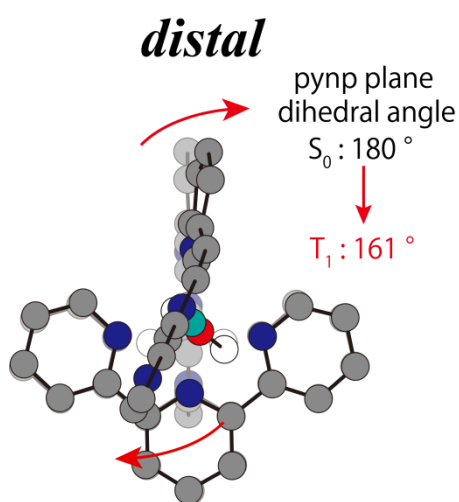


Fig. 3 S<sub>0</sub>とT<sub>1</sub>状態の構造比較

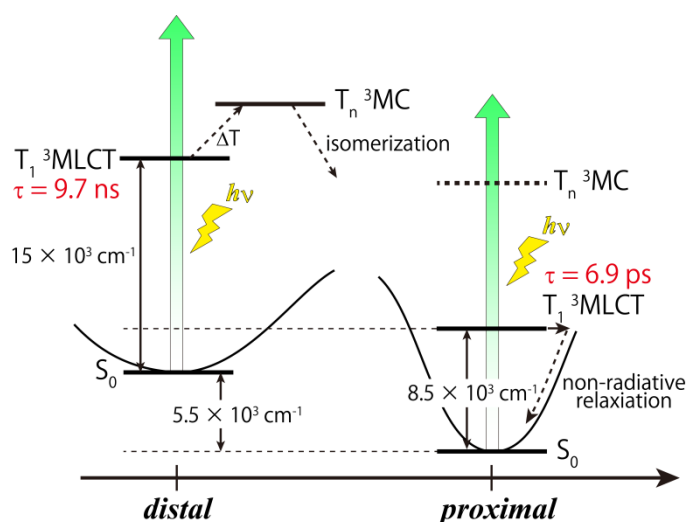


Fig. 4 光異性化反応エネルギーダイアグラム

#### 【参考文献】

- [1] H. Yamazaki ; et al *J. Am. Chem. Soc.* 2001, **133**, 8846.
- [2] M. Hirahara ; et al *Inorg. Chem.*, 2013, **52**, 6354,
- [3] S.Tanaka ; et al *J. Photochem. Photobio. A: Chem.* in press