

3P028

時間分解赤外分光法による Re ジイミンビスカルボニル錯体の 光励起ダイナミクス の 解明

(東工大院理工¹、東京工科大²、JST さきがけ³) ○船木 将孝¹、山崎 康臣¹、
森本 樹²、石谷 治¹、田中 誠一¹、腰原 伸也¹、恩田 健^{1,3}

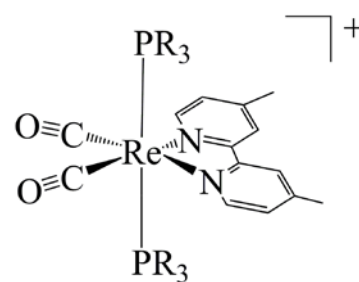
Elucidation of photoexcited dynamics in rhenium diimine biscarbonyl complexes using time-resolved infrared spectroscopy

(Tokyo Tech.¹, Tokyo Univ. of Tech.², PRESTO-JST³) ○Masataka Funaki¹, Yasuomi
Yamazaki¹, Tatsuki Morimoto², Osamu Ishitani¹, Sei-ichi Tanaka¹,
Shin-ya Koshihara¹, Ken Onda^{1,3}

【序】 CO₂ 光還元触媒としての働きが期待されている Re ジイミン錯体は、芳香環を含む配位子の導入により生じる分子内芳香環(π - π)相互作用を利用して、より効率的な光触媒となる可能性を秘めている [1]。しかし、その分子内相互作用の励起状態におけるミクロな機構は未だ十分解明されておらず、更なる研究が必要である。本研究では、Fig.1 のようにホスフィン配位子上のフェニル基の数やフェニル基に付いた官能基を変化させた一連の Re ジイミンビスカルボニル錯体を研究対象とし、 π - π 相互作用の解析を試みた。これらの錯体では、その励起状態においてフェニル基とジイミン配位子間に π - π 相互作用が働き、励起状態の長寿命化などが起こると考えられている[2]。我々は、時間分解赤外分光(TR-IR)法を用いて各錯体の過渡振動スペクトルを測定し、 π - π 相互作用に関与するフェニル基およびジイミン配位子上に帰属される振動ピークを見いだした。それらを詳細に解析した結果、すべての試料において、光励起によるジイミン配位子への MLCT 遷移がすばやく起こった後に、電荷分布の変化に呼応してフェニル基が 20 ps 程度かけて回転するということがわかった。

【実験】 TR-IR スペクトル測定ではポンプ・プローブ分光法を用いた[3]。再生増幅 Ti サファイアパルスレーザー(中心波長: 800 nm、パルス幅: 120 fs、エネルギー幅: 150 cm⁻¹)からの出力を 2 分割し、一方を BBO 非線形光学結晶を用いて 400 nm のポンプ光として、もう一方を光パラメトリック増幅器と差周波発生によって中赤外のプローブ光とした。サンプルには 1 mM のアセトニトリル及びジクロロメタン溶液を用い、サンプルを透過したプローブ光はポリクロメーターにより分散されたのち、64 チャンネル MCT 検出器によって検出された。スペクトル帰属のための量子化学計算は、Gaussian09 を用いて行い、密度汎関数法(DFT)により、各錯体の安定構造及び振動スペクトルを求めた。

【結果と考察】 各錯体毎に光励起 100 ps 後の TR-IR スペクトルを測定し、量子化学計算との比較による振動帰属を行なった。Fig. 2 には(3,3)の結果を示した。(溶媒吸収を避けるために波数域ごとに溶媒を使い分けた) TR-IR スペク



測定試料	PR ₃
(3F,3F)	P(p-FPh) ₃
(3Cl,3Cl)	P(p-ClPh) ₃
(3,3)	PPh ₃
(3D,3D)	P(Ph-d ₅) ₃
(2,2)	P(Ph) ₂ Et

Fig. 1 測定試料

トルは、励起状態の吸収と基底状態の吸収との差スペクトルとなっているので、スペクトル上のピークは励起状態の吸収に対応し、ブリーチは基底状態の吸収に対応している。Fig. 2の下段には T_1 状態のスペクトルの量子化学計算結果を示した。これらを比較すると 1100 cm^{-1} から 1600 cm^{-1} の波数域に π - π 相互作用のよいプローブとなり得るフェニル基(以下 Ph)及びジイミン配位子(以下 bpy)に局在化した振動ピークを見出した。

そこで、光励起直後の π - π 相互作用を伴った分子構造変化のダイナミクスを観測するため、Ph と bpy の両方が含まれる 1100 cm^{-1} 付近の領域について時間分解測定を行なった。Fig. 3には(3,3)と重水素化されたPhを持つ(3D,3D)の結果を示した。(3D,3D)では 1090 cm^{-1} 付近のピークが消失していることから、これが Ph に帰属されるピークであることが確認できた。また、Ph に帰属されるピークは 20 ps 程度かけて増加しているのに対して、bpy のピークは Ph ほど明確な時間変化はしなかった。この結果は、次の様なダイナミクスを考えると説明できる。まず光励起により Re 中心金属から bpy への MLCT 遷移が 200 fs 以下ですばやく起こる。その後、Ph と bpy 間の弱い π - π 相互作用を介して電荷分布の変化に呼応し、Ph が 20 ps 程度かけて構造変化する。

この構造変化の詳細を知るために量子化学計算によって最適化した S_0 状態と T_1 状態の構造を比較した(Fig. 4)。これを見ると Ph が bpy 面に平行になろうとしてねじれていることがわかる。他の錯体についても計算上同様の構造変化が見られた。

以上本研究では各配位子に局在化した振動ピークをプローブとすることで、光励起後の 2 段階の構造変化を捉えることに成功した。

【参考文献】

- [1]H. Tsubaki, O. Ishitani, et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 15544-15555
 [2]T. Morimoto, O. Ishitani, et al., *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 3292-3304
 [3]T. Mukuta, N. Fukazawa, K. Murata, A. Inagaki, et al., *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 2481

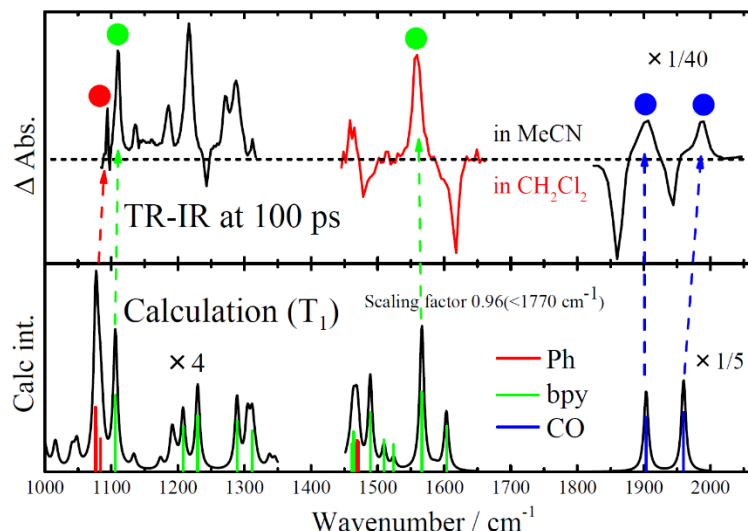


Fig. 2 (3,3)の光励起 100 ps 後の TR-IR スペクトルと量子化学計算結果

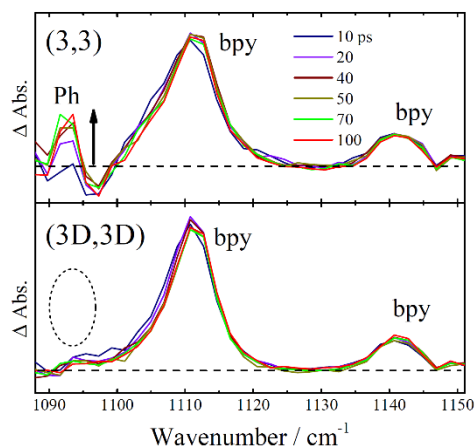


Fig. 3 (3,3)と(3D,3D)の TR-IR スペクトル

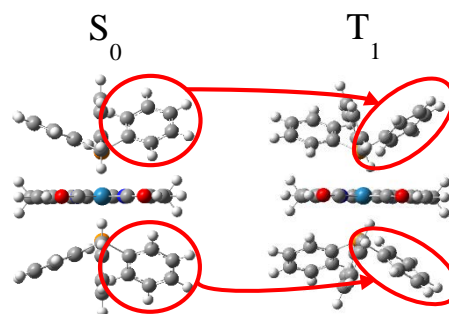


Fig. 4 (3,3)の S_0 から T_1 への構造変化