

遷移金属錯体における励起状態構造と光機能

(JST さきがけ¹, 東工大理学院²)○恩田 健^{1,2}, 田中 誠一², 向田 達彦², 船木 将孝²

Excited-state structures and photofunctions of transition metal complexes

(JST-PRESTO¹, Tokyo Tech²) ○Ken Onda^{1,2}, Sei'ichi Tanaka², Tatsuhiko Mukuta², Masataka Funaki²

【序】遷移金属錯体は、光増感体、光触媒などとして多くの光機能性物質において重要な役割を果たしている。従来、このような金属錯体における励起状態の研究は、主に吸収発光スペクトル測定、発光寿命測定および量子化学計算によって行われてきた。また最近では時間分解赤外分光(TR-IR)も用いられるようになってきているが、実際に測定される信号は CO や CN 伸縮振動に限られている[1]。しかしながらこれら従来の手段から得られる情報は、おもに配位子上の電荷分布など電子状態に関するものにとどまり、同様に重要な分子構造については、ほとんど議論されてこなかった。我々はこれまでに希薄溶液や水溶液においても金属錯体における指紋領域(1000 - 1700 cm^{-1})の TR-IR スペクトルが測定できることを示し[2-4]、さらに量子化学計算によるスペクトルシミュレーションとの比較から、従来の手段では不可能だった中心金属励起状態の直接観測[4]や分子構造の詳細な議論[3]ができることを示してきた。

本研究ではこの手段を、効率の良い CO_2 還元光触媒として知られる一連のアリールホスフィン Re(I) ジイミンカルボニル錯体(図1)へ適用した。これらの錯体は、アリール基の数や種類の違い[5]や多核化[6]により、その吸収波長、発光波長、発光寿命などの光物理的性質および CO_2 還元反応における反応性などの光化学的性質を大きく変えられることが知られている。しかしながらその原理については、アリール基、ジイミン基間の π - π 相互作用が予想されているもののその詳細はわかっていなかった。そこで我々は TR-IR を用いて、これらの錯体における光励起状態の電子状態および分子構造を系統的に研究した。その結果、励起状態における分子構造変化とその光物理、光化学的性質に密接な関係があることが明らかになった。

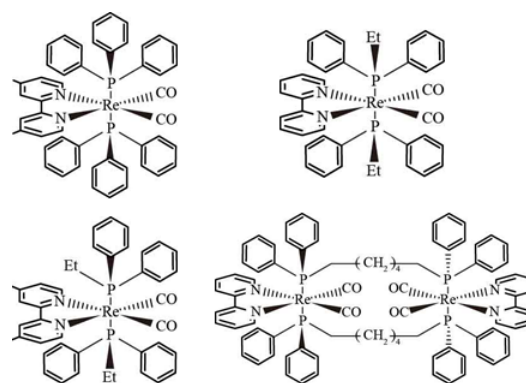


図1. 本研究で測定した試料

【実験】TR-IR 測定は、フェムト秒チタンサファイア再生増幅器の出力(800 nm, 120 fs, 1 kHz)を光源としたポンプ・プローブ法により行った。ポンプ光は光源の第二高調波(400 nm)を用い、プローブ光は光源から光パラメトリック増幅、差周波発生により発生させた広帯域中赤外パルス光(1000-4000 cm^{-1} , $\Delta\nu = 150 \text{ cm}^{-1}$)を用いた。試料溶液を透過した赤外パルスは、19 cm 分光器により分散させたのち 64 チャンネル MCT 赤外検出器により検出した。測定の

波数分解能は 2 cm^{-1} 、時間分解能は 120 fs 程度である。量子化学計算は Gaussian09 を用い、mPW1PW91/ LANL2DZ のレベルで行った。振動スペクトルシミュレーションは、基底状態(S_0)、励起状態(T_1)それぞれの最適化構造をもとに行った。また錯体試料は、東工大の石谷治教授のグループより提供いただいた。

【結果と考察】 図 2 には結果の一例として、フェニル基が3つ付いた錯体の基底状態と励起状態のフロンティア軌道および分子構造変化を示した。フロンティア軌道の変化からは、光励起により Re からジイミン(dmb)への電荷移動が起こっている一方、フェニル基の電子状態はほとんど変化していないことがわかった。にもかかわらず構造変化は、電荷が大きく変化した P-Re-P 結合角だけでなく、電荷の変化がほとんどないフェニル基の回転角も大きく変化した。さらにフェニル基の水素のみ重水素に置換した測定から、フェニル基の回転のみ 30 ps 遅れて起こることも分かった。

2核リング状錯体においても同様な解析を行ったところ、2核のうち一方の錯体内においてのみ光励起により Re からジイミンへの電荷移動が起こっており、また単核錯体と同様 P-Re-P 結合角の大きな変化が見られた。その一方で、やはり電荷変化のない方の錯体でも構造の大きな変化が見られた[7]。

これらの結果は、光励起に伴い P-Re-P 結合のみが電荷変化により構造変化を起こし、他の部分はそれにより生じた立体的な不安定化を解消するように構造変化をすると考えると説明ができる。また同様な考え方で各錯体の光物理、光化学的性質の違いも説明可能であるが、その詳細は講演で紹介する。これら一連の研究により、複雑な配位子を持つ遷移金属錯体における励起状態の性質は、光励起に伴う構造変化およびそれにより生じた立体的な不安定化によって説明できることが分かった。このような立体的な効果による特異な励起状態ダイナミクスは π 電子系分子性結晶においても見出されている[8-10]。そこで、このこと考慮して分子設計を行えば、より効率的で安定な光機能性物質を開発することが可能となる。

【参考文献】

[1] J. M. Butler, et al. *Coord. Chem. Rev.* **251**, 492 (2007). [2] T. Mukuta, et al. *Inorg. Chem.* **53**, 2481 (2014). [3] S. Tanaka, et al. *J. Photochem. Photobio. A: Chem.* **313**, 87 (2015). [4] T. Mukuta, et al. *ChemistrySelect*, **1**, 2802 (2016). [5] T. Morimoto, *Chem. Eur. J.* **18**, 3292 (2012). [6] T. Morimoto, *J. Am. Chem. Soc.* **135**, 13266 (2013). [7] S. Tanaka, et al. submitted for publication. [8] N. Fukazawa, et al. *J. Phys. Chem. C*, **116**, 5892 (2012). [9] N. Fukazawa, et al. *J. Phys. Chem. C*, **117**, 13187 (2013). [10] K. Onda, et al. *Acc. Chem. Res.* **47**, 3494 (2014).

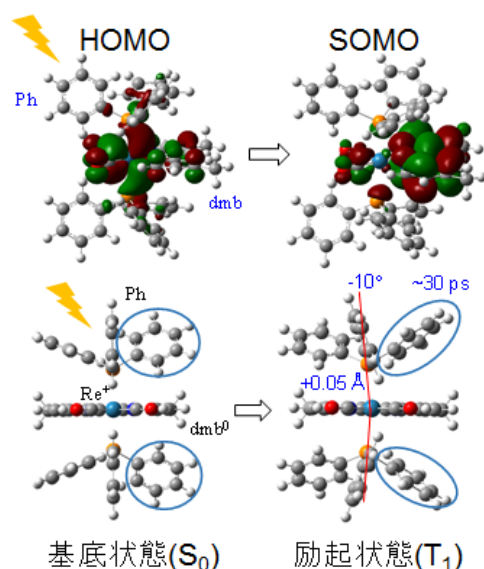


図2. トリフェニルホスフィンRe(I)錯体における基底状態および励起状態のフロンティア軌道と分子構造