

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	時間分解赤外分光による遷移金属錯体の光励起状態ダイナミクスの研究
Title(English)	
著者(和文)	向田達彦
Author(English)	Tatsuhiko Mukuta
出典(和文)	学位:博士(理学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第10734号, 授与年月日:2018年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:腰原 伸也,沖本 洋一,石谷 治,大島 康裕,山中 一郎,恩田 健
Citation(English)	Degree:Doctor (Science), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第10734号, Conferred date:2018/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	審査の要旨
Type(English)	Exam Summary

論文審査の要旨及び審査員

報告番号	甲第		号	学位申請者氏名		向田 達彦	
論文審査 審査員		氏 名	職 名		氏 名	職 名	
	主査	腰原 伸也	教授	審査員	山中 一郎	教授	
	審査員	沖本 洋一	准教授		恩田 健	九州大学教授	
		石谷 治	教授				
		大島 康裕	教授				

論文審査の要旨（2000 字程度）

本論文は「時間分解赤外分光による遷移金属錯体の光励起状態ダイナミクスの解明」と題し、全体で 7 つの章から構成されている。

第 1 章「序論」では、近年遷移金属錯体を活用した様々な光機能性物質が合成されているが、その高機能化のためには遷移金属錯体の光励起状態ダイナミクスを明らかにすることが必要不可欠であることを述べている。さらに、種々の時間分解分光法と比較した上で時間分解赤外分光の優位性を述べている。

第 2 章「実験手法」では、多チャンネル MCT アレイ検出器を用いた時間分解赤外分光装置の動作原理および、本研究で用いた量子化学計算について述べている。

第 3 章「ルテニウムポリピリジル錯体の $^3(\text{d-d})$ 励起状態の直接観測」では、基礎的なルテニウムポリピリジル錯体である $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ を対象として $^3(\text{d-d})$ 励起状態の直接観測を行った結果を報告している。まず、ルテニウムポリピリジル錯体を活用した光機能性物質において重要な役割を果たしているにも関わらず、 $^3(\text{d-d})$ 励起状態を直接観測する手法がない現状を述べている。 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ の TR-IR スペクトルでは、ほとんどのピークが中心波数を変えずに約 20 ps 程度の時定数で吸収強度が増大したのに対し、光励起直後に 1599 cm^{-1} に現れるピークだけが高波数シフトすることを報告している。溶媒や配位子を変えた測定、配位子交換反応が進行しやすい条件における測定など、様々な条件における測定を行うことで、 $^1\text{MLCT}$ 励起状態から項間交差した直後に $^3\text{MLCT}$ 励起状態のみならず $^3(\text{d-d})$ 励起状態も生成しており、特徴的な時間発展を示すピークが $^3(\text{d-d})$ 励起状態に帰属できることを示している。

第 4 章「 $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ の時間分解赤外分光測定」では、最低励起状態が高スピン状態($^5(\text{d-d})$ 励起状態)である $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ の時間分解赤外分光測定結果を報告している。 $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ の高スピン状態の TR-IR スペクトルでは、 1600 cm^{-1} 付近にだけ強い吸収強度を有するピークが存在しており、 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ の $^3(\text{d-d})$ 励起状態のピークが 1599 cm^{-1} に現れたことを踏まえ、ポリピリジル配位子を有する金属錯体において 1600 cm^{-1} 付近に位置するピークが中心金属の状態変化を鋭敏に反映する事を報告している。量子化学計算と比較することにより、 1600 cm^{-1} 付近に位置するピークが励起状態において電荷が局在しない側の bpy 配位子の C=C および C=N 伸縮振動とそれに付随した M-N 伸縮振動に帰属できることを明らかにしている。このような基準振動モードは、中心金属の状態変化に伴う bpy 配位子のわずかな電荷分布変化と d-d 励起状態における M-N 結合長の伸

長を鋭敏に反映するため、d-d 励起状態の TR-IR スペクトルにおいて顕著な変化を示した事を指摘している。

第 5 章「N-ヘテロ環状カルベン配位子を有するレニウムカルボニル錯体が示す光配位子交換反応のメカニズム解明」では、N-ヘテロ環状カルベン配位子を有するレニウムカルボニル錯体の反応機構解明に関する結果を報告している。光反応が進行する要因を明確にするため、すべての測定は光反応が進行しない条件(CH_2Cl_2 溶媒)および光反応が進行する条件(MeCN 溶媒)において行われている。TR-IR 測定結果では、ピコ秒の時間領域では反応が進行していないが、ナノ秒の時間領域において約 4 ns の時定数で Br が MeCN によって置換された生成物を与える反応仮定の観測に成功している。さらに、発光寿命の温度依存性を測定し、遷移状態理論による解析を行うことで、反応が最低励起状態である $^3\text{MLCT}$ 励起状態の 1 つ上の $^3\text{MLCT}$ 励起状態への熱的遷移を経て、会合機構によって進行すると結論づけている。

第 6 章では「リング状レニウム多核錯体の分子内励起エネルギー移動過程の観測」と題し、2 つの異なるレニウム錯体ユニットを有するリング状レニウム多核錯体を対象とし、励起波長を変えることによって異なるレニウム錯体ユニットを選択的に励起することによって分子内励起エネルギー移動過程を観測した結果を報告している。比較的堅固なリングを構成する二核錯体 R2bCF_3 および三核錯体 R3PhCF_3 では、それぞれ 7 ns および 30 ns の時定数で分子内励起エネルギー移動が進行することを示している。さらに、三核錯体 R3PhCF_3 では分子内励起エネルギー移動が完了した時間領域において非発光性の長寿命の励起状態が生成する事を明らかにしている。比較的フレキシブルなリングを構成する 4 核錯体 R4bCF_3 では、約 1 ns の時定数で分子内励起エネルギー移動が進行するが、その効率は R2bCF_3 や R3PhCF_3 と比較して低い。その理由として、 R2bCF_3 および R3PhCF_3 では分子内励起エネルギー移動がフェルスター機構によって進行するが、 R4bCF_3 ではデクスター機構によって進行する可能性を指摘している。

第 7 章「総括」では、本研究の総括を行っている。

以上の要するに、本論文では、超高速レーザーを応用して開発した、新しい赤外分光技法を用いて、光触媒として重要な遷移金属錯体における光反応過程に伴う構造変化を明らかにしている。さらにその過程における遷移金属電子状態変化 (d-d 電子状態励起) の役割も初めて明らかにしている。本論文内容は今後の関連分野に大きな影響をもたらすものと期待され、博士 (理学) に十分価する論文であるという結論で審査員全員が一致した。

注意: 「論文審査の要旨及び審査員」は、東工大リサーチリポジトリ(T2R2)にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。