

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)	論文要旨
Type(English)	Summary

## 論文要旨

THESIS SUMMARY

専攻 : Department of	物質科学	専攻	申請学位 (専攻分野) : Academic Degree Requested	博士 (理学) Doctor of
学生氏名 : Student's Name	向田達彦		指導教員 (主) : Academic Supervisor (main)	腰原伸也 教授
			指導教員 (副) : Academic Supervisor (sub)	沖本洋一 准教授

要旨 (和文 2000 字程度)

Thesis Summary (approx.2000 Japanese Characters)

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研究」と題し、様々な遷移金属錯体の光励起状態ダイナミクスを時間分解赤外分光 (TR-IR: Time-resolved infrared spectroscopy) によって明らかにすることを目的とした研究を報告した。

第 1 章「序論」では、本研究の背景と目的について述べた。遷移金属錯体を活用した様々な光機能性物質を高機能化するためには、遷移金属錯体の光励起状態ダイナミクスを明らかにし、それを踏まえた物質設計を行うことが必要不可欠である。様々な時間分解分光と比較し、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ための手法として時間分解赤外分光が適していることを述べた。

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構成と動作原理について述べた。また、量子化学計算についても述べた。

第 3 章「ルテニウムポリピリジル錯体の  $^3(d-d)$  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  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$  の  $^3(d-d)$  励起状態の直接観測に関する結果を報告した。ルテニウムポリピリジル錯体の  $^3(d-d)$  励起状態は、 $^3\text{MLCT}$  励起状態を活用した光機能性物質の動作効率や耐久性を左右する励起状態である。その重要性にも関わらず、最低励起状態ではない  $^3(d-d)$  励起状態を直接観測する手段がなかったため、その性質の理解は進んでいなかった。 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$  の TR-IR スペクトルの時間発展を測定したところ、 $^1\text{MLCT}$  励起状態から項間交差した直後の時間領域において、ほとんどのピークは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するが、 $1599\text{ cm}^{-1}$  に位置するピークだけが約 20 ps 程度の時定数で高波数シフトすることが明らかになった。 $1599\text{ cm}^{-1}$  に位置するピークだけが特徴的な変化を示す理由を明らかにするため、様々な条件において TR-IR 測定を行った。その結果、 $^1\text{MLCT}$  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  $^3(d-d)$  励起状態も生成しており、 $1599\text{ cm}^{-1}$  に位置するピークが  $^3(d-d)$  励起状態に帰属できることを明らかにした。

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 ( $^5(d-d)$  励起状態) である  $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$  の TR-IR 測定結果を報告した。 $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$  の高スピン状態の TR-IR スペクトルには、 $1600\text{ cm}^{-1}$  付近にのみ比較的強い吸収強度を有するピークが存在した。この事実は、 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$  の TR-IR スペクトルにおいて  $^3(d-d)$  励起状態に帰属できるピークが  $1599\text{ cm}^{-1}$  に観測されたことに対応しており、ポリピリジル配位子を有する遷移金属錯体において  $1600\text{ cm}^{-1}$  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示している。 $1600\text{ cm}^{-1}$  付近に位置するピークは、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 伸縮振動からなる基準振動モードに帰属することができる。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、中心金属-配位子間結合の変化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と考えられる。

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が示すこれまでに報告例のない形式の光配位子交換反応の反応機構解明に関する結果を報告した。光反応が進行する要因を明確にするため、全ての測定を光反応が進行しない条件(CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 溶媒)と光反応が進行する条件(MeCN 溶媒)において行った。ピコ秒からナノ秒の時間領域まで一貫してTR-IR 測定を行った結果、ピコ秒の時間領域では反応が進行しないが、ハロゲンが溶媒の MeCN によって置換された生成物を与える反応が約 4 ns の時定数で進行することが明らかになった。さらに、発光寿命の温度依存性を測定し、遷移状態理論によって解析した結果、最低励起状態の <sup>3</sup>MLCT 励起状態から 1 つ上の <sup>3</sup>MLCT 励起状態への熱的遷移を経て、会合機構によって反応が進行することを明らかにした。

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種類のレニウム錯体ユニットから構成された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に関する結果を報告した。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し、分子内エネルギー移動過程を明確に観測することを試みた。比較的構造変形の自由度が小さい2核錯体 R2bCF<sub>3</sub> および3核錯体 R3PhCF<sub>3</sub> 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が明らかになった。また、3核錯体 R3PhCF<sub>3</sub> 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、非発光性かつ長寿命の励起状態が生成している事を示した。比較的構造変形の自由度が大きき4核錯体である R4bCF<sub>3</sub> 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<sub>3</sub> や R3PhCF<sub>3</sub> と比較して低いことが明らかになった。その理由としては、R2bCF<sub>3</sub> および R3PhCF<sub>3</sub> 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<sub>3</sub> ではデクスター機構によって対面のユニット間でエネルギー移動が進行する可能性が考えられる。

第7章「総括」では、本研究で得られた成果を総括した。時間分解赤外分光の特徴を活かして様々な遷移金属錯体の光励起状態ダイナミクスを明らかにし、今後の物質設計に役立つ情報を得ることができた。

備考：論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。

Note : Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1copy of 800 Words (English).

注意：論文要旨は、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。

Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).

(博士課程)  
Doctoral Program

## 論文要旨

THESIS SUMMARY

専攻 : Department of	物質科学	専攻	申請学位 (専攻分野) : Academic Degree Requested	博士 (理学) Doctor of
学生氏名 : Student's Name	向田達彦		指導教員 (主) : Academic Supervisor(main)	腰原伸也 教授
			指導教員 (副) : Academic Supervisor(sub)	沖本洋一 准教授

要旨 (英文 300 語程度)

Thesis Summary (approx.300 English Words)

Recently, a wide variety of photofunctional materials utilizing transition metal complexes has been attracting attention. In order to develop these materials, it is necessary to understand what happens on the transition metal complexes after photoexcitation. In this thesis, I have investigated the excited state dynamics of the transition metal complexes using time-resolved infrared spectroscopy (TR-IR). TR-IR is a powerful tool that enables us to elucidate not only electronic characters but also molecular structures of short-lived species.

In the chapter 3, the  $^3(d-d)$  state of the ruthenium polypyridil complexes has been investigated. Temporal evolution of the TR-IR spectra was measured in detail, and it was found that a vibrational band at  $1599\text{ cm}^{-1}$  exhibited unique temporal behavior that differed from that of the other bands assigned to the  $^3\text{MLCT}$  state. This behavior was assessed by measuring TR-IR spectra under various experimental conditions. As a result, it was concluded that the  $^3(d-d)$  state is populated during relaxation to the bottom of the  $^3\text{MLCT}$  (Metal-to-Ligand Charge Transfer) state, and a peak at  $1599\text{ cm}^{-1}$  is assigned to the  $^3(d-d)$  state.

In the chapter 4, TR-IR spectra of  $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$  in the high-spin state has been investigated. By comparing with the results of the chapter 3, it was found that the vibrational modes at  $1600\text{ cm}^{-1}$  is especially sensitive to the characters of the central metal.

In the chapter 5, ligand exchange reaction of the rhenium carbonyl complexes having an N-heterocyclic carbene ligand has been investigated. In the combination of TR-IR and emission lifetime measurements, reaction mechanism was clarified.

In the chapter 6, intramolecular energy transfer of the ring-shaped multinuclear rhenium complexes has been investigated. The rate of the intramolecular energy transfer was determined, and the mechanism of the intramolecular energy transfer was discussed.

As a result of this research, a lot of information which is useful to develop novel photofunctional materials was obtained.

備考 : 論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。

Note : Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1copy of 800 Words (English).

注意 : 論文要旨は、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。

Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).