

リング状 Re 多核錯体の分子内エネルギー移動と分子間電子移動

(九大院理¹・東工大 理²・成蹊大理工³) ○江原 巧¹・下田 侑史¹・宮田 潔志¹・向田 達彦²・山崎 康臣³・石谷 治²・恩田 健¹

Intramolecular energy transfer and intermolecular electron transfer of ring-shaped Re(I) multinuclear complexes (Kyushu University¹, Tokyo institute of Technology², Seikei University³) ○Takumi Ehara¹, Yuushi Shimoda¹, Kiyoshi Miyata¹, Tatsuhiko Mukuta², Yasuomi Yamazaki³, Osamu Ishitani², Ken Onda¹.

CO₂ photoreduction systems using ring-shaped Re multinuclear photosensitizer complex show very high reaction quantum yield, but their reaction mechanism is unclear. In this study, we investigated the intramolecular energy transfer process after photo-excitation in hetero ring-shaped Re multinuclear complexes (Fig.1) using time-resolved infrared spectroscopy.

We determined the rate constants of energy transfer between the Re complex units. From the dependence of the rate constants on the Re-Re distance, we concluded that the dinuclear and trinuclear complexes exhibit Förster-type energy transfer, while the tetranuclear complex exhibits collision-induced energy transfer in the complex.

Keywords : Metal complex; Photosensitizer; Energy Transfer; Time-resolved infrared spectroscopy

リング状 Re 多核光増感錯体を利用した二酸化炭素還元系は非常に高い反応量子収率を示すことが知られているが、分子論的なメカニズムの詳細は未解明である。本研究では、光励起直後に生じる分子内エネルギー移動過程を、時間分解赤外分光によってカルボニル基の CO 伸縮をプローブとして観測し、励起状態の時間変化を追跡した。測定試料には、図 1 に示す 2 核、3 核、4 核の異核のリング状 Re 多核錯体を用いた。

実験の結果から Re の核数に応じて、ユニット間のエネルギー移動の時定数が変化することが明らかとなった。核間距離の依存性に関する解析から、2 核、3 核錯体では Förster 機構でエネルギー移動が生じるのに対し、4 核錯体では著しく早いエネルギー移動が観測され、衝突誘起機構でのエネルギー移動であることが示唆された。この結果は、リング構造の柔軟さが分子内エネルギー移動ダイナミクスに影響を与えることを示している。

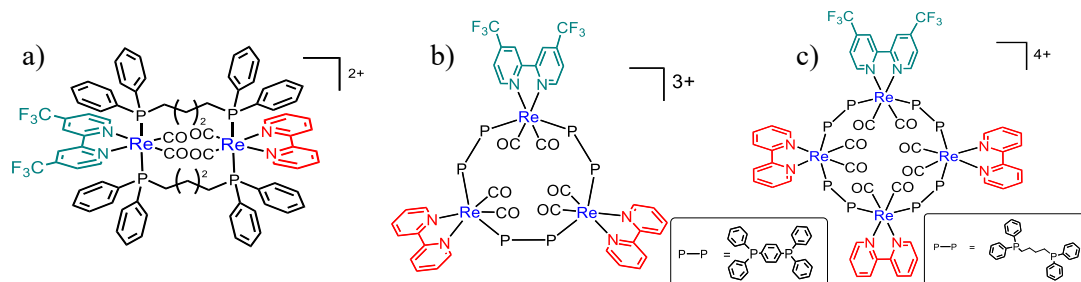


Fig.1. Structure of (a)R2-bu(bpy, CF₃bpy), (b)R3-Ph(bpy₂, CF₃bpy) and (C) R4-bu (bpy₃, CF₃bpy)