

カチオン性およびアニオン性イリジウム(III)錯体から成るイオンペアの光物性と光増感機能

(東大院総合文化) ○山崎 傑・滝沢 進也・正井 宏・岩井 智弘・寺尾 潤

Photophysical and photosensitizing properties of ion pairs comprising cationic and anionic iridium(III) complexes (*Graduate School of Arts and Sciences, The University of Tokyo*)

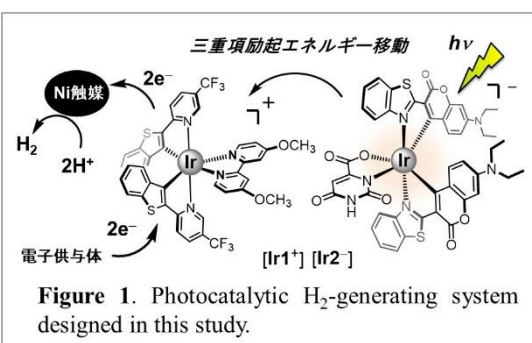
○Suguru Yamazaki, Shin-ya Takizawa, Hiroshi Masai, Tomohiro Iwai, Jun Terao

Cationic Ir(III) complexes with coumarin 6 ligands act as photosensitizers for visible light-driven H_2 evolution reactions. In this work, we synthesized an ion pair of a photostable cationic Ir complex $[Ir1^+]$ and an anionic Ir complex $[Ir2^-]$ with strong visible light absorption. Photophysical investigation of the ion pair revealed that the triplet excited state of $[Ir1^+]$ is generated through excitation energy transfer from the photoexcited $[Ir2^-]$. Furthermore, we attempted to apply this ion-pair photosensitizer to H_2 evolution reaction at the vesicle membrane surface.

Keywords : Iridium Complex; Photosensitizer; Excitation Energy Transfer; Hydrogen Generation; Vesicle Membrane

クマリン6 (C6) を主配位子とするカチオン性 Ir 錯体は、ベシクル膜を反応場とする可視光駆動水素発生の光増感剤として機能する¹⁾。しかし、C6 を配位子とする Ir 錯体は可視光捕集能に優れる一方で、その耐久性に課題があった。そこで本研究では、光安定性に優れることで知られるカチオン性 Ir 錯体 $[Ir1^+]$ と、C6 を有するアニオン性 Ir 錯体 $[Ir2^-]$ ²⁾から成るイオンペア $[Ir1^+][Ir2^-]$ を合成し、光物性と光増感機能を評価した (Fig. 1)。 $[Ir2^-]$ が主に可視光を吸収し、それが分解する前に $[Ir1^+]$ に三重項励起エネルギー移動を起こすことで、Ir 増感剤の耐久性向上を期待した。

目的のイオンペア $[Ir1^+][Ir2^-]$ は、先行研究を参考に合成した $[Ir1^+][Cl^-]$ と n -Bu₄N⁺ $[Ir2^-]$ を MeOH 中で混合することで合成した。 $[Ir1^+][Ir2^-]$ の ¹H NMR スペクトルから、低極性の CDCl₃ 中ではイオンペアを形成し、高極性の CD₃CN 中では溶媒和によって $[Ir1^+]$ と $[Ir2^-]$ に解離することが示唆された。また、440 nm 励起で得た発光スペクトルの概形および発光量子収率から、CHCl₃ 中では期待する三重項エネルギー移動に加えてイオンペア間の電子移動が確認された。本発表では、このイオンペアをベシクル膜に導入し、水中での光触媒的水素発生反応に適用した結果についても報告する。



1) Sebata, S.; Takizawa, S.; Ikuta, N.; Murata, S. *Dalton Trans.* **2019**, 48, 14914.

2) Takizawa, S.; Kano, R.; Ikuta, N.; Murata, S. *Dalton Trans.* **2018**, 47, 11041.