

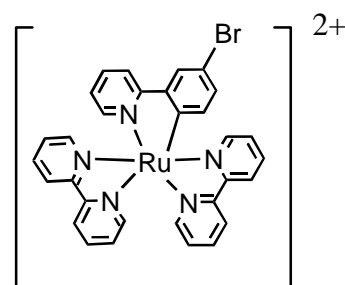
Ru(bpy)₃配位子置換分子の合成と光化学特性に関する研究

(材料設計) 小路 喜朗

1. 緒言

トリス(2,2'-ビピリジル)ルテニウム (Ru(bpy)₃) は太陽の極大波長に近い 452 nm の波長で $1.4 \times 10^4 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ のモル吸光係数を持ち、最低励起状態は強い酸化還元力を持ちその寿命が比較的長い。よって電子受容体や電子供与体により酸化的・還元的な消光が可能になる。このような特性を持つことから、水の光分解(人工光合成)用触媒として注目され、これまで溶液中や高分子に組み込んだ多くの研究例がある。もし固体表面上に Ru(bpy)₃ を埋め込むことが出来るなら、微小な分子センサーや光触媒として使うことが可能である。しかしながら固体表面での研究はいままであまりなされては来なかった。なぜなら Ru(bpy)₃ はそれ自身が反応不活性化のため固体表面と直接共有結合させることはできないからである。

そこで本研究では、固体表面上に Ru(bpy)₃ を結合するために Ru(bpy)₂L (L = 2 フェニルピリジン) の L の部位に活性な官能基を導入した一連の分子を合成し、その構造と機能を調べることを研究目的とする。



Bis(2,2'-bipyridyl)(L-Br)ruthenium()

2. 実験

< 合成 >

[Ru(bpy)₂Cl₂] \cdot xH₂O は塩化ルテニウム()水和物に特級 N-Nジメチルホルムアムドと 2-2' ビピリジンを用い、塩化リチウムを触媒として合成した。収率は 40 % (収量 0.55 g)¹⁾であった。

[Ru(bpy)₂Cl₂] \cdot xH₂O に 2 フェニルピリジンとテトラフルオロホウ酸銀とヘキサフルオリン酸アンモニウムを加え [Ru(bpy)₂Cl₂] \cdot xH₂O 中の Cl₂ を L に置換することで合成した。収率 54 % (収量 0.25 g)²⁾で [Ru(bpy)₂L]PF₆ を得た。

[Ru(bpy)₂L-Br]PF₆ は [Ru(bpy)₂L]PF₆ に NBS を加え [Ru(bpy)₂L]PF₆ 中の L の水素を Br へと置換した後カラムクロマトグラムで目的物を分離した。収率は 84 % (収量 0.21 g)³⁾であった。

< 計測 >

生成物の同定には、島津 LC-6A 液体クロマトグラムと島津 SPD-6A 紫外分光光度計検出器を用いて行った。

UV 測定には UV-1200 (島津社製) を用い、溶媒としてアセトニトリルを使用した。

蛍光測定には、LS55 (Peak Elmer 製) を用い、溶媒としてアセトニトリルを使用した。

酸化還元電位測定には CHI400 (ALS 社製) を用いて計測し、電極には非水溶系 Ag/AgCl 参照電極 (BHS 社製) 支持電解質として 0.05M 過塩素酸テトラメチルアンモニウムを加えた 0.1mM 溶液で計測した。

3. 結果と考察

3.1. UV/VIS 吸収

各 UV/VIS 吸収を Fig.1 に示した。400nm 付近の遷移の確率に微妙な差はあるが、 $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{L}-\text{Br}]\text{PF}_6$ と $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{L}]\text{PF}_6$ はほぼ同じ電子の構造をもっている。また、 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{4)}$ と比較すると、350nm-600nm のピークが二つに分かれている。これは $\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{L}-\text{Br}$ がピピリジン 2 つとフェニルピリジンを持つことから、吸収ピークが二つに分離したと考えられる。

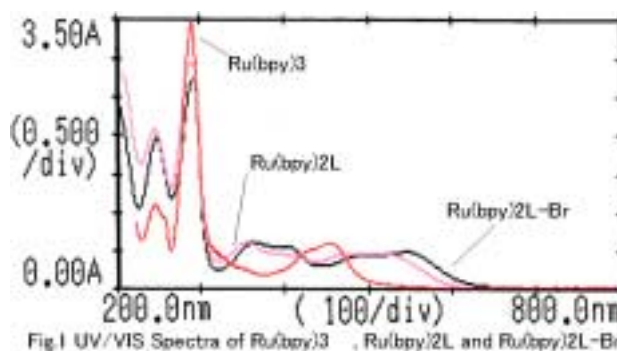


Fig.1 UV/VIS Spectra of $\text{Ru}(\text{bpy})_3$, $\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{L}$ and $\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{L}-\text{Br}$

3.2. 蛍光測定

蛍光発光スペクトルの結果を Fig.2 に示す。 $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{L}]\text{PF}_6$ と $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{L}-\text{Br}]\text{PF}_6$ とともに、特徴的な二つのピークをもっている。このピークは、 $\text{Ru}(\text{bpy})_3$ の蛍光発光スペクトルと同様の形状をしている。 $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{L}]\text{PF}_6$ と比較して $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{L}-\text{Br}]\text{PF}_6$ の強度が高いのは、この発光が励起三重項からの発光であることが知られており、Br が入ったことで、自由電子が導入され、励起三重項状態の収率が増加したことが考えられる。

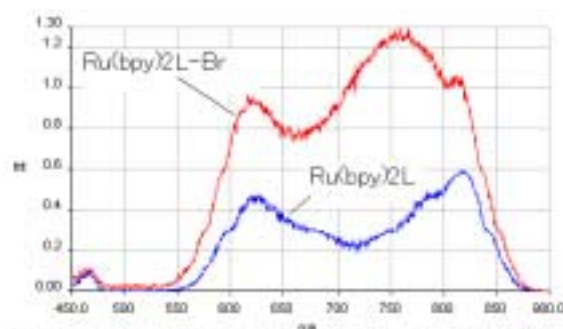


Fig.2 Fluorescence spectra of $\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{L}$ and $\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{L}-\text{Br}$

3.3. 酸化還元電位測定

$[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{L}-\text{Br}]\text{PF}_6$ のサイクリックボルタンメトリーによる酸化還元電位測定の結果、 $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{L}-\text{Br}]\text{PF}_6$ は酸化側 0.15V と還元側 -1.97V と -2.21V にピーク持っている。このことから、+2 と +3 の違う二つの電荷を持つ。また、 $\text{Ru}(\text{bpy})_3$ の酸化還元電位は -1.33V と -1.51V の二つの還元電位をもつことから、電荷は変化しておらず電子受容体や電子供与体により酸化的・還元的な消光が可能であると考えられる。

以上のことにより $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{L}]\text{PF}_6$ に活性な官能基をつけた $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{L}-\text{Br}]\text{PF}_6$ は $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{L}]\text{PF}_6$ と同等の働きをすると考えられ、さらには $\text{Ru}(\text{bpy})_3$ の類似物質であると考えられる。

この活性な $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{L}-\text{Br}]\text{PF}_6$ をカルボン酸へと置換させ、さらにカルボキシル基にシステインを用いてアミド結合を作り、 $\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{L}$ をガラス表面や金属表面など固体表面上への接続が可能になると考えられる。

参考文献

- 1) 実験化学講座第四版 17 無機錯体・キレート錯体 p229.
- 2) E.C.Constable and J.H.Holmes, *J Organomet. Chem.*, 1986,301.203.
- 3) M.C.Carreno, J.L.Garcia, Ruano, g.Sanz, M.Toledo and A.Urbano, *J.Org. Chem.*, 1995.60.5328
- 4) OMLC 社 Web ([http://omlc.ogi.edu/spectra/PhotochemCAD/html/tris\(bpy\)Ru.html](http://omlc.ogi.edu/spectra/PhotochemCAD/html/tris(bpy)Ru.html))