



Title	Synthesis and Photophysical Properties of Tricarbonyl Rhenium(I) Complexes Having Arylborane Charge Transfer Units [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	康, 媛媛
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(理学)
Dissertation Number	甲第12317号
Issue Date	2016-03-24
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/61886
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/2.1/jp/
Type	doctoral thesis
File Information	Yuanyuan_Kang_review.pdf, 審査の要旨



学位論文審査の要旨

博士の専攻分野の名称

博士（理学）

氏名 康 媛媛

審査担当者	主査	教授	加藤 昌子
	副査	教授	喜多村 昇
	副査	教授	村越 敬
	副査	教授	長谷川靖哉
	副査	准教授	小林 厚志

学位論文題名

Synthesis and Photophysical Properties of Tricarbonyl Rhenium(I) Complexes
Having Arylborane Charge Transfer Units
(アリールホウ素置換基を有するトリカルボニルレニウム(I)錯体の
合成および光化学物性に関する研究)

1,10-フェナントロリン (phen) や 2,2'-ビピリジン (bpy) 等のジイミン配位子 (L) を有するレニウム(I)トリカルボニル錯体 ($\text{Re}(\text{CO})_3\text{LX}$, X = Cl, Br 等) は、その発光性や酸化還元能から、これまで広く研究されている。また、 $\text{Re}(\text{CO})_3\text{LX}$ は二酸化炭素を光還元する能力を有するため、人工光合成系における光触媒や光増感剤として利用されている。しかしながら、一般的な $\text{Re}(\text{CO})_3\text{LX}$ は可視領域に強い吸収を持たないため、二酸化炭素の光還元反応等では光増感剤としての $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 等を併用する必要があるなど、更なる研究が必要とされている。一方、metal-to-ligand charge transfer (MLCT) 型金属錯体の phen や bpy 配位子にアリールホウ素置換基を導入することにより MLCT とアリールホウ素基の分子内 CT (アリール基の π 軌道からホウ素原子上の空の p 軌道への電荷移動: $\pi(\text{aryl})\text{-p(B)} \text{ CT}$) の相乗的に相互作用 (MLCT/ $\pi(\text{aryl})\text{-p(B)} \text{ CT}$) し、これらの錯体が可視域の強い吸収や強発光・長励起寿命を示す事が報告されている。そこで本研究では、 $\text{Re}(\text{CO})_3\text{LX}$ の L にアリールホウ素置換基を導入することにより、吸収・発光特性および酸化還元特性を制御することを目的として研究を行った。研究においては、4 種類の新規アリールホウ素修飾 $\text{Re}(\text{CO})_3\text{LX}$ 錯体を創製するとともに、その分光学的および光化学特性の詳細を明らかにしている。さらに、これら新規錯体に基づく人工光合成系への展開として、可視光駆動型の二酸化炭素の光還元反応についても研究している。

第一章においては、遷移金属錯体の光化学的な特徴および遷移金属錯体に基づく人工光合成研究の背景を紹介するとともに、本研究の位置づけと目的について述べている。

第二章においては、phen および bpy の 4 位にアリールホウ素置換基を有する錯体 ($\text{Re}(\text{CO})_3\text{BphenX}$, $\text{Re}(\text{CO})_3\text{BbpyX}$) の合成について述べるとともに、対応する無置換の錯体 ($\text{Re}(\text{CO})\text{LX}$, L = phen, bpy) を含め、4 種類の錯体の酸化還元・吸収・発光特性を明らかにしている。その結果、 $\text{Re}(\text{CO})_3\text{BphenX}$ および $\text{Re}(\text{CO})_3\text{BbpyX}$ は対応する無置換錯体に比べ、より長波

長側に強い MLCT 吸収を示すとともに、長い励起寿命を持つことを明らかにした。これは MLCT と $\pi(\text{aryl})\text{-p(B) CT}$ の相乗効果であることを DFT 計算の結果を含めて明らかにしている。さらに、この相乗効果は $\text{Re}(\text{CO})_3\text{BbpyX}$ より $\text{Re}(\text{CO})_3\text{BphenX}$ で顕著に現れることを見出している。この結果について、bpy 錯体より phen 錯体の方が構造的に rigid で π 共役系が伸長しやすい事を明らかにしている。さらに、アリーールホウ素の置換位置依存性についても DFT 計算に基づいて検討を行ったところ、phen および bpy 錯体ともに、4 位にアリーールホウ素置換基を導入することにより最も効果的な MLCT/ $\pi(\text{aryl})\text{-p(B) CT}$ 相互作用が働くことを明らかにした。

第三章では、phen の 4、7 位および bpy の 4、4' 位に二つのアリーールホウ素置換基を導入した $\text{Re}(\text{CO})_3\text{LX}$ 錯体 ($\text{Re}(\text{CO})_3\text{B}_2\text{phenX}$ 、 $\text{Re}(\text{CO})_3\text{B}_2\text{bpyX}$) の合成と、その酸化還元・吸収・発光特性の詳細について述べている。二つのアリーールホウ素置換基を L に導入することにより、一つの置換基を有する錯体に比べ MLCT 吸収は更に長波長シフトするとともにモル吸光係数も増大することを明らかにし、 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 錯体と同様に可視域に強い MLCT 吸収を示すレニウム(I)トリカルボニル錯体の創製に成功した。さらに、 $\text{Re}(\text{CO})_3\text{B}_2\text{phenX}$ および $\text{Re}(\text{CO})_3\text{B}_2\text{bpyX}$ 錯体の励起寿命の温度依存性は対応する無置換錯体に比べて小さいことを実験的に示すとともに、その理由として無発光性の第 4 番目の MLCT 励起状態への熱遷移を介した基底状態への無輻射失活の寄与が小さいことを明らかにしている。

第二章および第三章で述べたアリーールホウ素錯体の特徴を生かし、第四章では新規に合成した 4 種類のアリーールホウ素置換レニウム(I)カルボニル錯体の光誘起電子移動反応および二酸化炭素の光還元反応について研究を展開した結果を述べている。アリーールホウ素錯体の電子供与体（トリエタノールアミン：TEOA）との光誘起電子移動反応では、無置換錯体よりも効率的な光誘起電子移動反応が起こることを見出している。特に、二つのアリーールホウ素置換基を有する $\text{Re}(\text{CO})_3\text{B}_2\text{phenX}$ および $\text{Re}(\text{CO})_3\text{B}_2\text{bpyX}$ 錯体において TEOA との効率的な光誘起電子移動反応が進行することを明らかにした。さらに、いずれのアリーールホウ素錯体ともに、光増感剤が無い条件においても、可視光により二酸化炭素を一酸化炭素へ光還元可能であることを明らかにしている。電子受容性のアリーールホウ素置換基を配位子上に導入することにより錯体の還元力が弱くなるため二酸化炭素の光還元能力は既存の $\text{Re}(\text{CO})_3\text{LX}$ 錯体よりも低下するが、光増感剤の無い条件における可視光駆動の二酸化炭素光還元は極めて意義深い。

第五章では、本研究の主要な結論と研究の展望について述べている。

以上のように、本研究においては、新規な 4 種類のアリーールホウ素置換 $\text{Re}(\text{CO})_3\text{LX}$ ($\text{L} = \text{Bphen}$ 、 Bbpy 、 B_2phen 、 B_2bpy) 錯体の合成に成功するとともに、その光物性および光誘起電子移動反応性を明らかにしている。これらの結果は遷移金属錯体の光化学として重要であるのみならず、将来的な人工光合成系の構築に向けても意義深い実験結果であり、その学術的な価値は極めて大きい。よって審査員一同は、申請者が北海道大学博士（理学）の学位を授与される資格があるものと認める。