

## レニウム (I) ビピリジルトリカルボニル錯体の 光反応性と項間交差

○齊田 謙一郎, 原 遡 祐, 前田 理, 武次 徹也

北大院理

ksaita@mail.sci.hokudai.ac.jp

【序】レニウム(I)ビピリジルトリカルボニル錯体  $fac-[Re^I(bpy)(CO)_3L]^{n+}$  は、高発光性材料や  $CO_2$  還元光触媒として注目されている。広く使われるハロゲン錯体 ( $L = Cl^-$ ) は光照射に対して安定であるが、ホスフィン錯体 ( $L = PR_3$ ) では、図 1 に示すように、アキシアル位の CO 配位子が選択的に脱離する [1]。そこで本研究では、 $fac-[Re^I(bpy)(CO)_3P(OCH_3)_3]^+$  (ホスフィン錯体 **1**) と  $fac-[Re^I(bpy)(CO)_3Cl]$  (ハロゲン錯体 **2**) について、CO 配位子脱離反応経路の系統的探索を行い、光反応性を支配する因子について検討した。

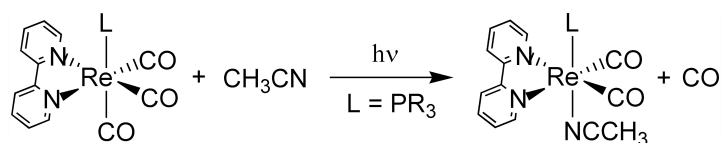


図 1. レニウム錯体  $fac-[Re^I(bpy)(CO)_3L]^{n+}$  における光誘起配位子交換反応

【結果】 $S_0$  状態から  $^1MLCT$  (錯体 **1** は  $S_3$ 、**2** は  $S_2$ ) 状態へ光励起後、内部転換および項間交差を経て速やかに  $^3MLCT$  ( $T_1$ ) 状態へ緩和する経路が示された。この経路上で分子構造はほとんど変化せずエネルギー障壁も非常に低いため、CO 配位子脱離反応は  $T_1$  状態上の遷移状態 (ここで電子状態も  $^3MLCT$  状態から  $^3MC$  (metal-centered) 状態へと変化する) を越える経路であることが示唆された。SC-AFIR 法 [2] により  $T_1$  状態上の遷移状態と IRC を求めたところ、アキシアル位 CO の脱離経路とエクソトリアル位 CO の脱離経路がどちらの錯体でも見つかった。しかしながら、エクソトリアル位 CO の脱離障壁はアキシアル位 CO に対する障壁より高いため反応しないことが示唆された。錯体 **1** と **2** の反応性の違いは、 $T_1/S_0$  状態間の最小エネルギー項間交差領域 (MESX、図 2 中の×印) が CO 脱離障壁よりも低エネルギー側に存在するかどうかで説明できる [3]。

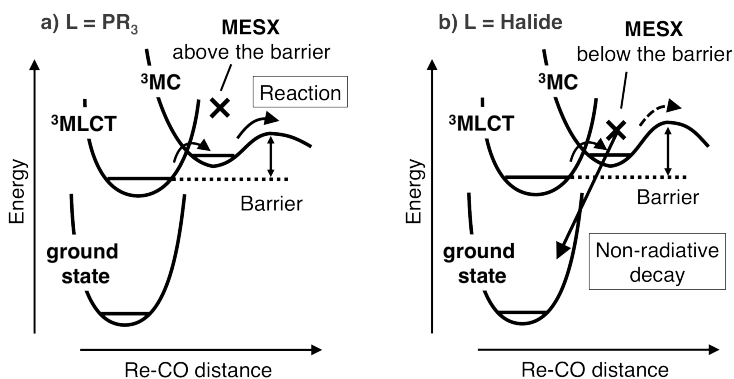


図 2. 本研究から示唆される CO 脱離反応経路

### 【参考文献】

- [1]. K. Koike, N. Okoshi, H. Hori, K. Takeuchi, O. Ishitani, H. Tsubaki, I. P. Clark, M. W. George, F. P. A. Johnson, J. J. Turner, *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 11448 (2002).
- [2]. S. Maeda, T. Taketsugu, K. Morokuma, *J. Comput. Chem.* **35**, 166 (2014).
- [3]. K. Saita, Y. Harabuchi, T. Taketsugu, O. Ishitani, S. Maeda, *Submitted*.