

レニウム(I) ビピリジルトリカルボニル錯体の光反応性

(¹北大院・理, ²JST-CREST) ○齊田 謙一郎^{1,2}, 原渕 祐^{1,2}, 前田 理^{1,2}, 武次 徹也^{1,2}

【序】レニウム(I)ビピリジルトリカルボニル錯体 $fac-[Re^I(bpy)(CO)_3L]^{m+}$ は、室温・溶液中で発光し[1]、さらに二酸化炭素還元反応の光触媒として働く[2]など興味深い光化学的性質を示す。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、アキシャル位の CO 配位子が選択的に脱離することが報告された[3]。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。

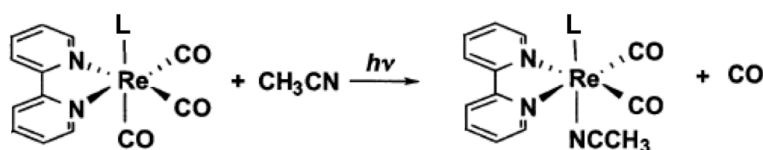


図1. レニウム錯体 $fac-[Re^I(bpy)(CO)_3L]^{m+}$ における光誘起配位子交換反応

【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、円錐交差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 [4] により T_1 状態上の遷移状態と IRC を求めたところ、アキシャル位 CO の脱離経路とエカトリアル位 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、エカトリアル位 CO の脱離障壁はアキシャル位 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 状態間の項間交差領域 (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。

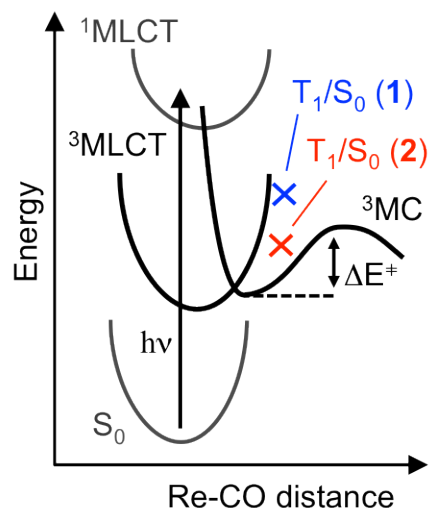


図2. 本研究から示唆される CO 脱離反応経路

【参考文献】

- [1] M. Wrighton, D. L. Morse, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 998 (1974).
- [2] J. Hawecker, J. M. Lehn, R. Ziessel, *Helv. Chem. Acta.* **69**, 1990 (1986).
- [3] 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).
- [4] S. Maeda, T. Taketsugu, K. Morokuma, *J. Comput. Chem.* **35**, 166 (2014).