

# 光励起されたRe(I)錯体の超高速緩和経路の探索： 異なる配位子による比較

<sup>1</sup>北大院総化, <sup>2</sup>北大院理, <sup>3</sup>WPI-ICReDD, <sup>4</sup>NIMS

○名畑 志志<sup>1</sup>, 齊田 謙一郎<sup>2</sup>, 前田 理<sup>2,3,4</sup>

【序】1価レニウム錯体  $[\text{Re}(\text{bpy})(\text{CO})_3\text{L}]^{n+}$  (Fig. 1)は,  $\text{CO}_2$ を電気化学的または光化学的に還元する反応において高い触媒能を示すことが知られている[1,2]. 希薄な濃度 (~0.5%)の $\text{CO}_2$ とも選択的に反応し, かつ選択的に $\text{CO}$ を生成することから, 人工光合成技術への応用が期待されている. 光化学的な $\text{CO}_2$ 還元反応において, レニウム錯体  $[\text{Re}(\text{bpy})(\text{CO})_3\text{L}]^{n+}$ は $\text{CO}_2$ を捕捉する触媒としてだけでなく, 可視光を吸収して励起する光増感剤としても機能する. その光触媒特性は配位子Lによって大きく変化することが報告されているが[3], 光励起後の超高速緩和過程が配位子Lによってどのように異なるのかについては系統的に解析されていない. 本研究では, 反応系中に存在すると考えられる $\text{L} = \text{EtO}^-$  (1),  $\text{EtOC}(\text{O})\text{O}^-$  (2),  $\text{COOH}$  (3),  $\text{CO}$  (4)の4種を対象に, 光励起された錯体が $\text{T}_1$  ( $^3\text{MLCT}$ )状態に至るまでの超高速緩和過程を比較した.

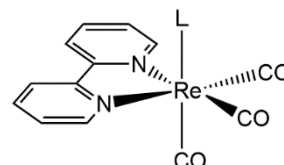


Fig. 1.  $[\text{Re}(\text{bpy})(\text{CO})_3\text{L}]^{n+}$

【計算詳細】電子基底 ( $\text{S}_0$ ) 状態の安定構造 ( $\text{S}_0\text{-MIN}$ ) に対して電子励起状態を解き, 振動子強度 $f$ が最も大きい $\text{S}_n$ 状態に垂直励起するとした ( $\text{S}_n\text{-FC}$ ). そこから meta-IRC (非停留点からの最急降下経路) 計算を行い,  $\text{S}_n$ 状態における安定構造 ( $\text{S}_n\text{-MIN}$ ) へと緩和させた. 次に,  $\text{S}_n\text{-MIN}$ の近傍に存在するポテンシャル交差点 (極小エネルギー円錐交差(MECI)または極小エネルギー交差シーム(MESX))の構造を GP/SC-AFIR 計算により求め, どの電子状態に無輻射遷移するかを評価した. 以後同様に meta-IRC 計算とポテンシャル交差構造の探索を繰り返すことで,  $\text{T}_1$  ( $^3\text{MLCT}$ ) 状態に至る経路を求めた. これらの計算には GRRM プログラム (開発者版) を使用した[4]. 電子状態計算は Gaussian09 による B3LYP/def2-SV(P)レベルの DFT 計算で, 励起状態はタム-ダンコフ近似を用いて求めた. 溶媒効果は CPCM (solvent=DMF) で考慮した.

【結果・考察】錯体 1 の  $\text{S}_0\text{-MIN}$  構造の直上にある電子励起状態のうち  $\text{S}_2$  ( $^1\text{MLCT}$ ) 状態の振動子強度が最大であった ( $f=0.0802$ ).  $\text{S}_2\text{-FC}$  (2.79 eV)から  $\text{S}_2\text{-MIN}$  (2.05 eV),  $\text{S}_1/\text{S}_2\text{-MECI}$  (2.05 eV)を経て  $\text{S}_1\text{-MIN}$  (1.60 eV)まで速やかに内部転換した後,  $\text{T}_2/\text{S}_1\text{-MESX}$  (1.97eV)において  $\text{T}_2$  ( $^3\text{MLCT}$ )状態へと項間交差する. その後,  $\text{T}_1/\text{T}_2\text{-MECI}$  (2.02 eV)を経て  $\text{T}_1$  状態へと緩和する. 生成した  $\text{T}_1$  状態の寿命は, 電子基底状態への無輻射失活, つまり  $\text{S}_0/\text{T}_1\text{-MESX}$  の存在に左右されるが, 探索により得られた  $\text{S}_0/\text{T}_1\text{-MESX}$  のうち最も安定なものでも 2.70 eV ( $\text{T}_1\text{-MIN}$  とのエネルギー差は+1.13 eV) と高エネルギーであるため,  $\text{T}_1$  状態の寿命が長いことが示唆された. 錯体 2-4 についても同様の計算を行っており, 当日は異なる配位子 L による緩和経路の違いについて議論する.

## 【参考文献】

- [1] T. Nakajima, Y. Tamaki, K. Ueno, E. Kato, T. Nishikawa, K. Ohkubo, Y. Yamazaki, T. Morimoto, O. Ishitani, *J. Am. Chem. Soc.* **138**, 42, 2023–2031 (2016).
- [2] H. Kumagai, T. Nishikawa, H. Koizumi, T. Yatsu, G. Sahara, Y. Yamazaki, Y. Tamakia, O. Ishitani, *Chem. Sci.* **10**, 1597–1606 (2019).
- [3] H. Takeda, K. Koike, H. Inoue, O. Ishitani, *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 2023–2031 (2008).
- [4] S. Maeda, Y. Harabuchi, M. Takagi, K. Saita, K. Suzuki, T. Ichino, Y. Sumiya, K. Sugiyama, Y. Ono, *J. Comput. Chem.* **39**, 233–250 (2018).