

4P116

## ホスフィン配位子を有するレニウム錯体における光誘起配位子交換反応機構の理論的研究

(<sup>1</sup>北大院・理, <sup>2</sup>JST-CREST) ○齊田 謙一郎<sup>1,2</sup>, 原 潤 祐<sup>1,2</sup>, 前田 理<sup>1,2</sup>,  
武次 徹也<sup>1,2</sup>

### Theoretical study on mechanism of the photochemical ligand substitution reactions of *fac*-[Re<sup>I</sup>(bpy)(CO)<sub>3</sub>(PR<sub>3</sub>)<sup>+</sup> complex

(<sup>1</sup>Hokkaido University, <sup>2</sup>JST-CREST) Kenichiro Saita<sup>1,2</sup>, Yu Harabuchi<sup>1,2</sup>, Satoshi Maeda<sup>1,2</sup>, Tetsuya Taketsugu<sup>1,2</sup>

【序】室温でのリン光発光や二酸化炭素還元反応に対する光触媒能といった性質を有することから、レニウム錯体 *fac*-[Re<sup>I</sup>(bpy)(CO)<sub>3</sub>L]<sup>+</sup>の光化学は注目を集めている。とりわけ光照射に対して安定な（分解しない）ハロゲン配位子を有する錯体が広範に利用されている。一方、ホスフィン配位子を有する錯体では、光照射により3つのカルボニル配位子のうちアキシャル位のものが選択的に脱離し、溶媒分子や別のCO分子に置換されることが実験的に報告された [1]。この光誘起配位子交換反応は、レニウム錯体に種々の配位子を選択的に導入できるという合成戦略的視点のみならず、レニウム錯体の励起状態ダイナミクスと光安定性を議論する上で非常に興味深い。そこで本研究では、ホスフィン(亜リン酸トリメチル)配位子をもつ *fac*-[Re<sup>I</sup>(bpy)(CO)<sub>3</sub>P(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sup>+</sup> (錯体 1) と Cl 配位子をもつ *fac*-[Re<sup>I</sup>(bpy)(CO)<sub>3</sub>Cl] (錯体 2) について、カルボニル配位子脱離反応経路の系統的探索を行い、反応性を支配する因子について検討した。

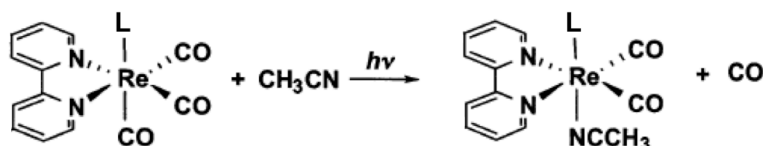


図1. レニウム錯体 *fac*-[Re<sup>I</sup>(bpy)(CO)<sub>3</sub>L]<sup>+</sup>における光誘起配位子交換反応

【計算手法】単成分人工力誘起反応 (SC-AFIR) 法による反応経路自動探索: SC-AFIR法は、系の内部に定義されたフラグメント間に適当な人工力を加えて反応を誘起する方法である。座標  $\mathbf{Q}$  に依存したポテンシャルエネルギー  $E(\mathbf{Q})$  にフラグメント A-B 間の距離  $r_{AB}$  と力の強さを決める定数  $\alpha$  によって定義される人工力を加えた AFIR 関数  $F(\mathbf{Q}) = E(\mathbf{Q}) + \alpha r_{AB}$  の上で構造最適化計算を行うことで、系統的かつ効率的にエネルギー極小点を探索できる [2,3]。

Seam Model Function (SMF) 法と分岐面更新法を用いた交差領域内エネルギー極小点 (MECI および MESX) の自動探索: AFIR 法をポテンシャル交差空間へ適用するために SMF 法 [4] を利用した。近接した2つの電子状態のエネルギー差が小さく、かつ、平均エネルギーが

低い構造で極小になる、つぎのモデル関数を考える。

$$F^{SMF}(\mathbf{Q}) = \frac{1}{2} \left( E^{State1}(\mathbf{Q}) + E^{State2}(\mathbf{Q}) \right) + \frac{\left( E^{State1}(\mathbf{Q}) - E^{State2}(\mathbf{Q}) \right)^2}{\alpha}$$

この曲面上での安定構造の系統的探索は、最小エネルギー円錐交差 (MECI) もしくは最小エネルギー項間交差 (MESX) 近似構造の自動探索に対応する。このようにして得た近似構造を分岐面更新法 [5] を用いて最適化することにより MECI および MESX 構造を決定した。この方法では高コストな非断熱結合要素を計算せずとも交差点を正確に決定することができる。

**電子状態計算** : Gaussian 09 に実装された密度汎関数法 (B3LYP) を利用した。Re 原子に SDD (Stuttgart/Dresden ECP)、他の原子には 6-31G (P と Cl 原子には 6-31G\*) 基底を用いて構造探索をし、得られた構造について Re に SDD、その他に cc-pVDZ 基底を適用した計算を行った。

**【結果】** 電子基底 ( $S_0$ ) 状態から  $^1MLCT$  (錯体 **1** は  $S_3$ 、**2** は  $S_2$ ) 状態に光励起された後、MECI および MESX を経て速やかに  $^3MLCT$  ( $T_1$ ) 状態へ緩和する経路がどちらの錯体にも存在することが分かった。この経路において、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。したがって、カルボニル配位子脱離反応は  $T_1$  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 法により  $T_1$  状態上の遷移状態と固有反応座標 (IRC) を求めたところ、アキシアル位 CO の脱離経路に加えてエクソトリアル位 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 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。なお、MECI および MESX は数多く存在し、その中からエネルギーが低く重要な構造をもれなく探し出すことは、本手法による系統的探索を用いないと非常に困難である。

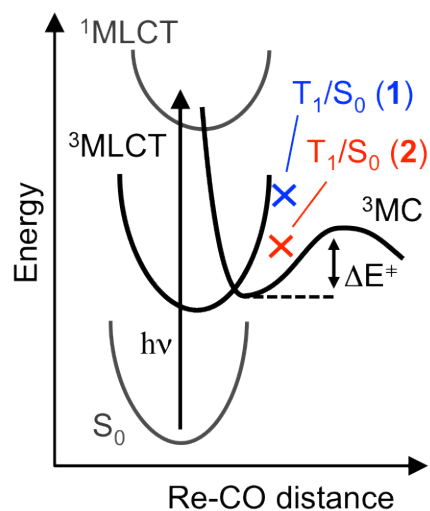


図 2. 本研究から示唆される CO 脱離反応経路

#### 【参考文献】

- [1] 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, K. Morokuma, *J. Chem. Theory Comput.* **7**, 2335 (2011).
- [3] S. Maeda, T. Taketsugu, K. Morokuma, *J. Comput. Chem.* **35**, 166 (2014).
- [4] S. Maeda, K. Ohno, K. Morokuma, *J. Phys. Chem.* **113**, 1704 (2009).
- [5] S. Maeda, K. Ohno, K. Morokuma, *J. Chem. Theory Comput.* **6**, 1538 (2010).