

光誘起電子移動反応を指向したフェノール連結フェナントロリン金属錯体の合成と光物性

(東大院総合文化) ○小栗 明以・宮部 浩人・岩井 智弘・寺尾 潤

Synthesis and Photophysical Properties of Phenol-Appended Phenanthroline Metal Complexes for Photoinduced Electron Transfer Reactions (*Graduate School of Arts and Sciences, The University of Tokyo*) ○Mei Oguri, Hiroto Miyabe, Tomohiro Iwai, Jun Terao

Phenols are widely found in functional molecules due to their acid-base and redox responsiveness, and have recently been applied in photoinduced electron transfer reactions. Aiming at the development of efficient photoinduced electron transfer reactions, we herein report synthesis and photophysical properties of phenol-appended phenanthroline metal complexes. The cationic Ru complex $[\text{Ru}(\text{L})(\text{bpy})_2](\text{PF}_6)_2$ showed an absorption band around 460 nm in CH_2Cl_2 , which is assigned to metal-to-ligand charge transfer transitions. Upon addition of a base, a new absorption band appeared around 655 nm, suggesting an intra-ligand charge transfer transition from the deprotonated phenolate moiety to the phenanthroline moiety. **Keywords** : Phenol; Phenanthroline Ligand; Ruthenium Complex; Photophysical Property; Photoinduced Electron Transfer Reactions

フェノール類は、酸塩基・酸化還元応答性から機能性分子に利用される構造であり、近年では光誘起電子移動反応に応用されている¹⁾。そのため、フェノール構造を遷移金属錯体の配位子内に導入すれば、このような特性を活かした光-金属協働触媒への利用が期待される²⁾。本研究では、効率的な光誘起電子移動反応の実現を指向して、二つのフェノール構造で1,10-フェナントロリンを挟み込んだ配位子(L, 図1a)からなる金属錯体の合成と光物性を報告する。光触媒に汎用されるカチオン性ルテニウム(II)ジイミン型錯体に対応する $[\text{Ru}(\text{L})(\text{bpy})_2](\text{PF}_6)_2$ (bpy = 2,2'-bipyridine) は、 CH_2Cl_2 中 460 nm 付近に金属-配位子間電荷移動遷移に由来する吸収帯を示した(図1b)。ここに塩基を加えると 655 nm 付近に新たな吸収帯が現れた。この吸収は、TD-DFT 計算から、脱プロトン化によって生じたフェノラート部位からフェナントロリン部位への配位子内電荷移動遷移に由来すると示唆された。

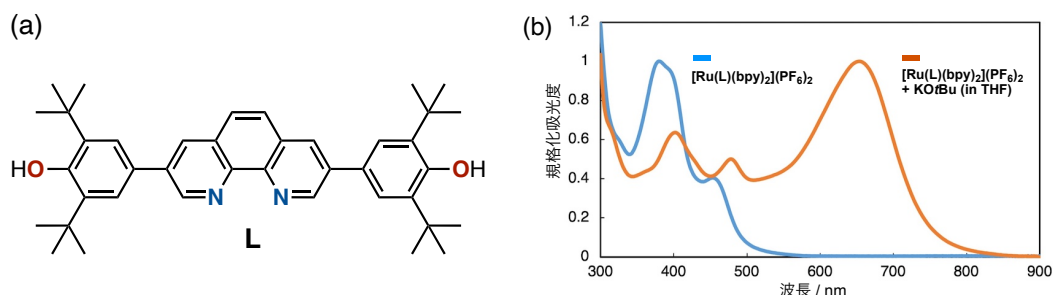


図1 (a) フェノール連結フェナントロリン (L) の構造. (b) $[\text{Ru}(\text{L})(\text{bpy})_2](\text{PF}_6)_2$ の吸収スペクトルにおける塩基応答性 (in CH_2Cl_2)

1) Filippini, G.; Dosso, J.; Prato, M. *Helv. Chem. Acta* **2023**, *106*, e202300059.

2) Kuss-Petermann, M.; Wenger, O. S. *J. Phys. Chem. A* **2013**, *117*, 5726.