アルキニル配位子を有するパラジウム(II) 錯体の光物性および 光反応性

(東大生研) ○小野 稜太・村田 慧・石井 和之

Photophysical Properties and Photoreactivities of Palladium(II) Complexes with an Alkynyl Ligand (IIS, The Univ. of Tokyo) ORyota Ono, Kei Murata, Kazuyuki Ishii

Square-planar d⁸-metal complexes have been intensively investigated because of their characteristic photophysical properties due to the metal-metal interactions induced by the aggregation. However, there have been few studies on their photoreactivities. In this study, the photophysical properties and photoreactivities of the palladium(II) complexes possessing terpyridine and alkynyl ligands (1a-c) were investigated in solution. The addition of water to the acetonitrile solution of 1a resulted in the appearance of the Metal-Metal-to-Ligand Charge Transfer (MMLCT) absorption band in visible region, indicating the formation of aggregates. After visible light irradiation to this solution, we found the photochemical dissociation and dimerization of the alkynyl ligand.

Keywords: Palladium Complex; Aggregation; Photoreaction

平面四配位型 d^8 金属錯体は、集積化に伴う金属-金属間相互作用に由来した特異な光物性を示すことから、興味深く研究されている $^{1)}$ 。一方、その光反応についての研究例は限られている。そこで本研究では、ターピリジンおよびアルキニル配位子を有するパラジウム (II) 錯体 (1a-c) について、その溶液中における光物性および光反応性を調べた。

錯体 1a のアセトニトリル溶液に貧溶媒として水を添加したところ、電子吸収スペクトルの可視領域において錯体の集積を示す Metal-Metal-to-Ligand Charge Transfer (MMLCT) 吸収帯が観測された。この溶液に可視光 ($\lambda_{irr.}=420~\text{nm}$) を照射したところ、アルキニル配位子の脱離および二量化が観測された。本発表では、アルキニル配位子上に電子供与性/求引性置換基を有する錯体 1b, 1c の光反応についても併せて報告する。

$$PF_{6}$$

$$N \longrightarrow Pd \longrightarrow R$$

$$R = H \qquad \textbf{(1a)} \qquad CH_{3}CN/H_{2}O, \text{ r.t.} \qquad -2 \text{ PdL}_{n}$$

$$CF_{3} \qquad \textbf{(1c)}$$

$$R = \frac{1}{2} \text{ (1c)}$$

$$R = \frac{1}{2} \text{ (1c)}$$

1) Q. Wan, W.-P. To, C Yang, C.-M. Che, Angew. Chem. Int. Ed. 2018, 57, 3089.