

2P095

***o*-セミノネート型リガンドを含む平面四配位金属錯体の  
ジラジカル因子および第二超分極率の中心金属依存性**

(阪大院基礎工<sup>1</sup>, 阪大院理<sup>2</sup>) ○福井仁之<sup>1</sup>, 永井広梓<sup>1</sup>, 南拓也<sup>1</sup>, 米田京平<sup>1</sup>, 岸亮平<sup>1</sup>, 高橋英明<sup>1</sup>,  
久保孝史<sup>2</sup>, 中野雅由<sup>1</sup>

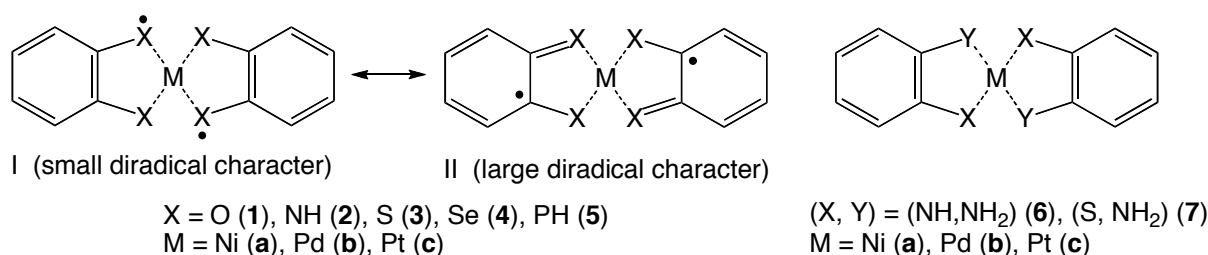
E-mail : hfukui@cheng.es.osaka-u.ac.jp

**【序】**我々は理論および高精度量子化学計算に基づき、新規な非線形光学物質として一重項開殻分子系を提案している。これまでの研究で、中間のジラジカル性を有する一重項開殻分子系の第二超分極率  $\gamma$  は、従来の閉殻分子系や完全開殻系と比較し著しく増大することを見出し、その増大機構の解明および純粋有機分子系に基づく開殻非線形光学材料の物質設計を行ってきた[1,2]。一方、*o*-セミノネート型リガンドを含む平面四配位金属錯体[M(*o*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>XY)<sub>2</sub>]は、配位原子や中心金属に依存してジラジカル性が変化する一重項ジラジカル錯体であることが近年の量子化学計算の結果から示唆されている[3,4]。最近、我々は、*o*-セミノネート型リガンドを含む平面四配位 Ni 錯体[Ni(*o*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>XY)<sub>2</sub>]において、ジラジカル性の配位原子依存性の原因を明らかにし、配位原子を変えることで  $\gamma$  値を制御できることを示した[5]。本研究では、図 1 に示す種々の平面四配位金属錯体のジラジカル性と  $\gamma$  値の量子化学計算を行い、これらの錯体のジラジカル性および  $\gamma$  値の中心金属依存性を明らかにする。これらの結果に基づき、この種の錯体における  $\gamma$  値の中心金属による制御の可能性について議論する。

**【方法】**図 1 にジラジカル錯体 **1-5** と、対照系として閉殻錯体 **6,7** の構造を示す。(U)B3LYP レベルで構造最適化を行い、その構造に対し、UHF 自然軌道の HOMO 及び LUMO の占有数からジラジカル因子  $y$  を算出した[6]。 $y$  は 0 から 1 の値をとり、 $y = 0, 1$  はそれぞれ閉殻系、完全ジラジカル系に対応する。静的な  $\gamma$  の長軸方向の成分（この系の三次の非線形光学応答の最大成分）に関して、ジラジカル因子と  $\gamma$  値の関係を明らかにする。我々は静的  $\gamma$  の長軸方向成分を、有限場 (FF) 法に基づき、(U)BHandHLYP レベルで求めた外場存在下でのエネルギーから算出した。以前の研究から、UBHandHLYP 法は中間および大きなジラジカル性をもつ開殻系に対し信頼できる  $\gamma$  値を与えることが確かめられている[7]。全ての計算において、Ni、Pd、Pt および Se の基底関数には内殻に Stuttgart/Dresden の ECP を用いた擬相対論的基底関数 SDD を、その他の原子の基底関数には 6-31G\* を用いた。Ni 錯体 **2a** において、中心金属に基底関数 SDD を用いた計算結果は、全電子基底関数 MIDI+pdf を用いた結果を良く再現することが分っている[5]。本研究では重い原子を扱っており相対論効果が大きいと考えられる。相対論効果を議論するため、**3a**、**3b** および **3c** に対して、中心金属に非相対論的基底関数 MIDI+pdf を用いて計算を行い、擬相対論的基底関数 SDD を用いた場合と比較した。

**【結果】**表 1 に、擬相対論的基底関数 SDD を中心金属に用いて算出した各錯体のジラジカル因子  $y_{QR}$  と  $\gamma$  値を示す。Pd 錯体、Pt 錯体においても Ni 錯体の場合と同様に、**5 < 4 < 3 < 2 < 1** の順でジラジカル性が増加することがわかった。このジラジカル因子の配位原子依存性は、以前の研究で議論したように、共鳴構造と配位子の電気陰性度から理解できる[5]。配位原子を固定し中心金属を変えた場合は、**c < a < b** の順でジラジカル性が増加することがわかった。表 2 に、非相対論的基底関数 MIDI+pdf を中心

金属に用いて算出した **3a**、**3b** および **3c** のジラジカル因子  $y_{NR}$  と  $\Delta y (= y_{NR} - y_{QR})$  の値を示す。 $\Delta y$  は、**3a** < **3b** < **3c** の順で大きくなり重い原子を含む錯体ほど相対論効果の影響によりジラジカル性が減少していることが明らかになった。一方、全ての錯体において、中間のジラジカル性を持つ錯体は、閉殻錯体や完全に近いジラジカルを有する錯体よりも大きな  $\gamma$  値を示すことが判明し、Ni 錯体だけでなく Pd、Pt 錯体においても我々の構造-特性相関が適用できることが示された。以上のことから、この種の錯体のジラジカル性は配位原子に加え、中心金属にも依存し、それに伴い  $\gamma$  値も変化することがわかった。本研究の結果は、配位原子や中心金属を調節することでこの種の錯体の  $\gamma$  値を制御できることを示唆している。



	O (1)	NH (2)	S (3)	Se (4)	PH (5)	NH,NH <sub>2</sub> (6)	S,NH <sub>2</sub> (7)
Ni (a)	<b>1a</b>	<b>2a</b>	<b>3a</b>	<b>4a</b>	<b>5a</b>	<b>6a</b>	<b>7a</b>
Pd (b)	<b>1b</b>	<b>2b</b>	<b>3b</b>	<b>4b</b>	<b>5b</b>	<b>6b</b>	<b>7b</b>
Pt (c)	<b>1c</b>	<b>2c</b>	<b>3c</b>	<b>4c</b>	<b>5c</b>	<b>6c</b>	<b>7c</b>

図 1. ジラジカル錯体 **1-5** の共鳴構造および閉殻 **6,7** の構造

表 1. SDD を用いて算出したジラジカル因子  $y_{QR}$  と  $\gamma$  値

	$y_{QR}$ [-]			$\gamma [\times 10^3 \text{ a.u.}]$		
	Ni (a)	Pd (b)	Pt (c)	Ni (a)	Pd (b)	Pt (c)
O (1)	0.884	0.900	0.850	176	151	394
NH (2)	0.718	0.727	0.571	612	538	692
S (3)	0.595	0.636	0.501	677	512	472
Se (4)	0.556	0.598	0.469	807	591	562
PH (5)	0.342	0.379	0.237	819	874	728
NH,NH <sub>2</sub> (6)	0.0	0.0	0.0	16	17	24
S,NH <sub>2</sub> (7)	0.0	0.0	0.0	14	12	19

表 2. MIDI+pdf を用いて算出したジラジカル因子  $y_{NR}$  と  $\Delta y$  ( $= y_{NR} - y_{QR}$ )

	$y_{NR}$ [-]	$\Delta y$ [-]
<b>3a</b>	0.594	-0.001
<b>3b</b>	0.684	0.048
<b>3c</b>	0.675	0.174

#### 【参考文献】

- [1] M. Nakano et al. J. Chem. Phys., **125**, 074113 (2006).
- [2] M. Nakano et al. Phys. Rev. Lett., **99**, 033001 (2007).
- [3] V. Bachler et al. Inorg. Chem., **41**, 4179 (2002).
- [4] K. Ray et al. Inorg. Chem., **44**, 5345 (2005)
- [5] H. Fukui et al. J. Phys. Chem. A, in the press.
- [6] K. Yamaguchi, Self-Consistent Field: Theory and Applications; R. Carbo, M. Klobukowski, Eds.; Elsevier: Amsterdam, 1990, p.727.
- [7] M. Nakano et al. J. Phys. Chem. A, **109**, 885 (2005)