

金属錯体を有する Dithienylethene の 三重項を経由した光開閉機構に関する理論的研究

(東工大院生命理工¹、東工大院総合理工²、横浜市大院総合理学³、三菱化学科技セ⁴)

○畠山 允¹・小池 隆司²・穂田 宗隆²・立川 仁典³・篠田 恵子⁴・

横島 智⁴・中村 振一郎^{1,4}

【序】近年、光照射によって分子内環状構造が開閉するフォトクロミック Dithienylethene(DTE)に金属錯体を結合させることで、新規光吸収能や機能性を持った DTE 分子を開発することが試みられている。例えば、DTE と $M(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})(\text{PPh}_3)$ ($M=\text{Fe,Ru}$)金属錯体を結合させた新化合物が穂田らによって合成され、Ru の系は光閉環するが、Fe の系は全く光閉環しないことが報告されている[1]。また、DTE と M-bipyridine($M=\text{Ru,Os}$)金属錯体を結合させた化合物が Cola らによって合成され、Ru の系では光閉環能が高く、Os の系では閉環能が低いことが報告されている[2]。加えて Cola らは、波長分解レーザーを用いて DTE と M-bipyridine の化合物の光閉環能を調べ、DTE の $\pi\pi^*$ 遷移(Intra Ligand, IL)による光閉環能が高い Ru の系は、金属錯体の電荷移動遷移(Charge Transfer, CT)によっても光閉環することを報告している[2,3]。これらの結果から Cola らは、金属錯体と結合した DTE の光閉環機構として、3つの緩和過程の存在を仮定した上で、3重項 $\pi\pi^*$ 遷移状態(^3IL)から進行する閉環反応機構を提唱している。3つの緩和過程とは順番に、光吸収の後の ^1CT への急速な緩和、 ^1CT から ^3CT への系間交差、 ^3CT からより低準位の ^3IL への緩和である。

本研究では、穂田らの合成した DTE のモデル分子として、 $M(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})(\text{PMe}_3)$ ($M=\text{Fe,Ru}$)が結合した DTE を対象とし、3重項状態も含めた電子励起状態計算を行い、Fe と Ru で DTE の光閉環能が異なる原因を考察した。

【計算】Fig. 1 に示した DTE の 1重,3重項電子励起状態を、B3LYP を用いた TDDFT によって評価した。基底関数として、非金属原子には 6-31G*を、金属原子には LanL2DZ を用いた。全ての励起状態の計算は、基底状態で最適化した分子構造を用いた。

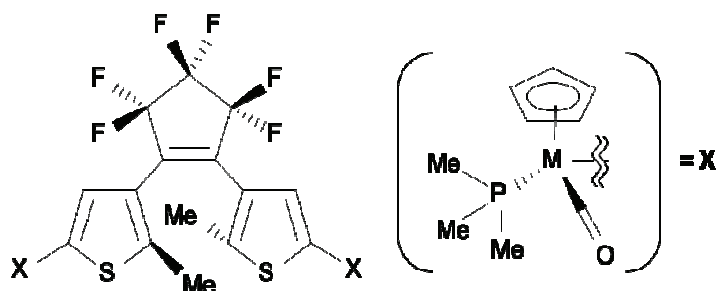


Fig. 1. DTE with $M(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})(\text{PMe}_3)$ ($M=\text{Fe,Ru}$).

【結果と考察】DTE の非占有 Kohn-Sham 軌道の内、最も軌道エネルギーの低いもの 2つを Fig. 2(i),(ii)に示す。Fig. 2(i)の軌道は DTE 内の反結合性 π 軌道であり、この軌道への電子遷移が主な配置となる励起状態を IL と分類した。Fig. 2(ii)の軌道は金属錯体に局在化しており、このような軌道への電子配置が主な励起状態は CT と分類した。Ru の系の低励起準位を Fig. 3(a)に、Fe の系の準位を Fig. 3(b)に示す。Fig. 3(a),(b)はそれぞれ、縦軸に基底状態からの垂直励起エネルギーを、横軸上に各励起状態を IL と CT の 2種に分類して示した。Ru の系では、 ^1IL は ^1CT よりも高い準位にあるが、 ^3IL

は³CTよりも低い。この傾向は Cola らのスキームと同様であり、¹IL から ¹CT への緩和の後、¹CT \leftrightarrow ³CT の系間交差を経て ³IL から閉環する可能性がある。一方 Fe の系では ³IL は ³CT よりも高い準位にあり、系間交差の後に ³IL へ遷移するのは難しい。そのため Fe 錯体が結合した DTE では、少なくとも 3 重項状態を利用した光閉環反応は進まないと予想される。最後に、系間交差の確率を評価するためスピン-軌道相互作用計算を試みた。結果は当日報告する。

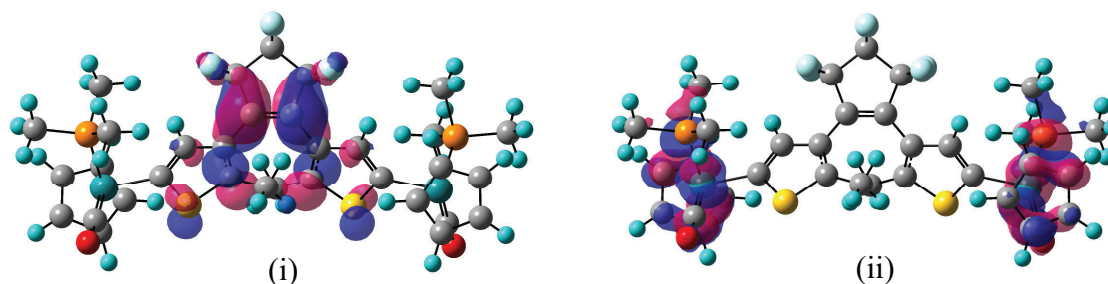


Fig. 2. (i) lowest and (ii) second lowest unoccupied Kohn-Sham orbitals of DTE with $M(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})(\text{PMe}_3)$ ($M=\text{Fe,Ru}$) calculated by using B3LYP

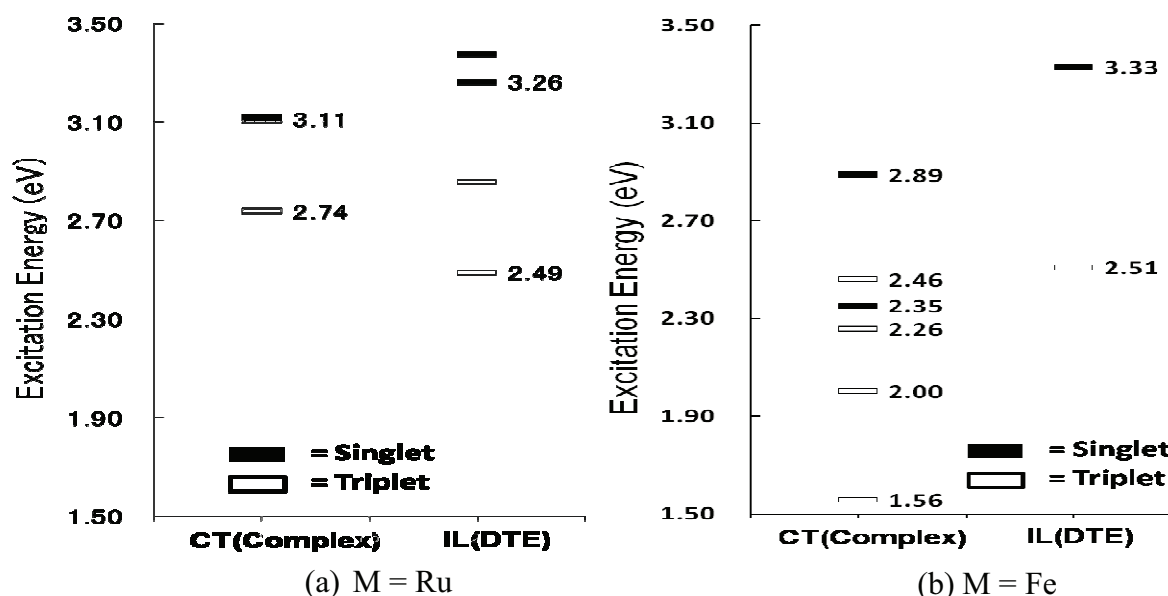


Fig. 3. Excitation levels of DTE with $M(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})(\text{PMe}_3)$ ($M=\text{Fe,Ru}$) calculated by using TDDFT(B3LYP).

- [1] K. Motoyama, T. Koike and M. Akita., *Chem. Commun.*, (2008) 5812-5814 [2] R. T. F. Jukes, V. Adamo, F. Hartl, P. Belser, and L. D. Cola, *Inorganic Chem.*, **43** (2004) 2779-2792 [3] R. T. F. Jukes, V. Adamo, F. Hartl, P. Belser, and L. D. Cola, *Coord. Chem. Rev.*, **249** (2005) 1327-1335