

キラル錯体 [TM(III)(acac)₃] (TM = Cr, Co, Ru, Rh) の 振動円偏光二色性スペクトルに関する密度汎関数計算

(お茶大・アカプロ¹, 東邦大・理², 愛媛大院・理工³)

○森 寛敏¹, 山岸 皓彦², 佐藤 久子³

§1. 序・目的

振動円偏光二色性 (VCD) 測定はキラル物質の絶対配置決定に有力な方法である. 本研究では, 中心遷移金属を Cr, Co, Ru, Rh としたトリスキレート型錯体 [TM(III)(acac)₃] (TM = Cr, Co, Ru, Rh) の VCD スペクトル測定と, 実測に対応した密度汎関数計算を行なった.

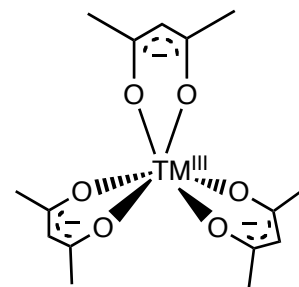


図 1 [TM(III)(acac)₃] の構造

§2. 実験・理論計算

[TM(III)(acac)₃] (TM = Cr, Co, Ru, Rh) を光学分割した. VCD スペクトルは, 重クロロホルム溶液中, JASCO 社製 JV-2001 および Bomem/BioTools を用いて測定した.

Gaussian09 を用いて, 遷移金属錯体を志向した密度汎関数法 M06 により, [TM(III)(acac)₃] (TM = Cr, Co, Ru, Rh) の構造最適化, 調和 VCD 解析を行なった. 基底関数として, 遷移金属には相対論効果を考慮して最適化された野呂らの Sapporo を, 金属以外の元素には cc-pVDZ を選択した. 溶媒効果は IEF-PCM 法, 相対論効果は 2 次の Douglas-Kroll 法にて取り込んだ. 更に非調和振動の効果を取り込み, 実験結果 (図 2 [1]) と比較した.

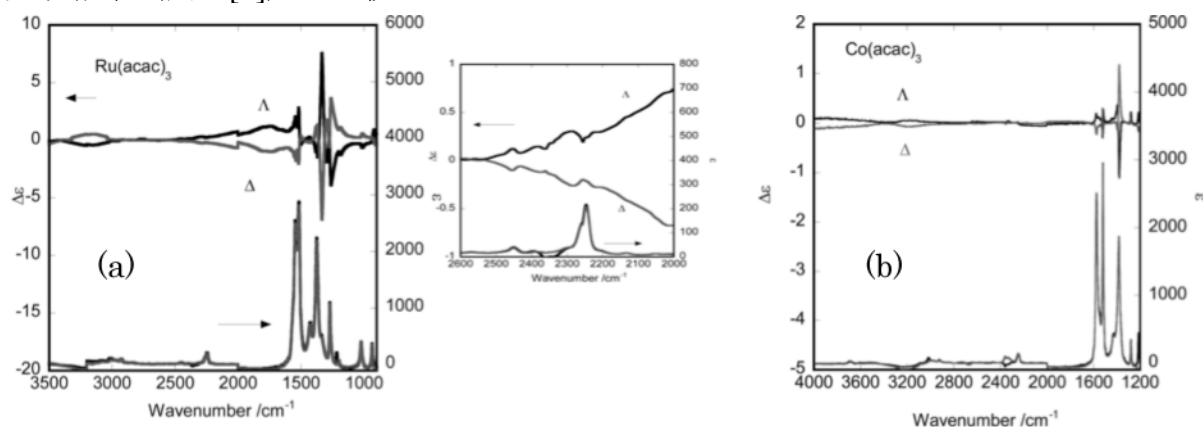


図 2 実験で測定した (a) [Ru(III)(acac)₃] (b) [Co(III)(acac)₃] の IR (下段)・VCD (上段) スペクトル ※ (a) 右図は 2000-2600 cm⁻¹ 領域の拡大図

§3. 結果と考察

図 3 に Δ -[TM(III)(acac)₃] (TM = Cr, Co, Ru, Rh) の理論 IR/VCD スペクトルを示す. 左図に非調和項を考慮していない結果を, 右図に非調和項を取り込んだ結果を示した. 我々は以前にも同じ錯体について, 密度汎関数法 B3LYP による調和 VCD スペクトル

ルを報告している. M06 の結果は B3LYP の調和 VCD スペクトルと同様な形状を与え, 大まかな吸収ピーク位置は実測と一致をみせた. しかし同時に, 1400 cm^{-1} 付近の C=O 伸縮振動に帰属されるピークの +/- 符号が逆に見積もられるという不一致も見られ, 実測と理論が完全に対応しなかった. 一方, 非調和項を考慮した VCD シミュレーションでは, この不一致が改善され, 実測と理論のよい対応を得た. Cr 以外の錯体の結果と励起状態の影響に関する考察については, 当日報告する.

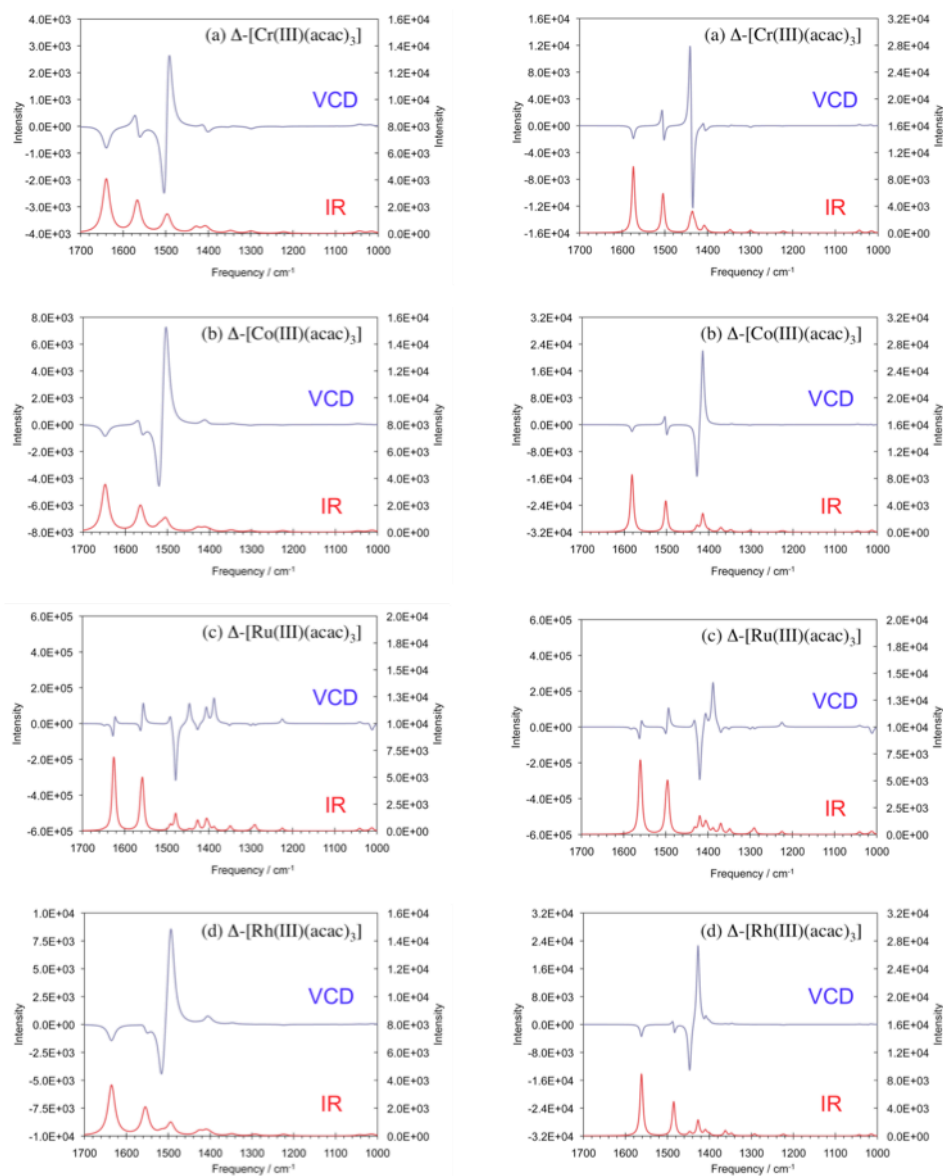


図 3 Δ -[Cr(III)(acac)₃] の理論 IR/VCD スペクトル (M06)
(左) 調和項のみ (右) 非調和項を考慮したもの

参考文献 [1] Sato H. *et al.*, *Inorg. Chem.*, **48**, 4354-4361 (2009). [2] Mori H. *et al.*, *J. Chem. Phys.*, (2011) in press.

謝辞 本研究は, 「若手研究者の自立的な研究環境整備促進プログラム」お茶大アカデミック・プロダクションによる支援のもと, 推進されました. また, 本研究の理論計算の大部分は, 自然科学研究機構計算科学研究センターのスパコン計算資源を利用して得たものです. ここに深く感謝致します.