

3P027

Paddlewheel型ロジウム錯体及びその類似錯体のクロミズム特性に関する 実験と理論研究

(横浜市立大院・生命ナノ¹, 神奈川大院・理², 阪大院・理³)

○片岡 祐介¹, 宮崎 雄平², 北河 康隆³, 高見澤 聡¹, 奥村 光隆³

【緒言】 Paddlewheel 型二核ロジウム錯体のロジウム-ロジウム間に形成される軌道相互作用のエネルギーの安定性は、ロジウムの軸位に配位する分子の種類に依存して大きく変化する事で知られている。¹⁾ この軌道エネルギーの安定性の変化は、可視光領域の d-d(Rh₂)遷移の励起エネルギーを大きく変動させる為、Paddlewheel 型二核ロジウム錯体特有の可視光領域全体に股がったクロミズムを示す原因となっている。近年、ガス・ケミカルセンサーの機能に特化した新規ロジウム二核錯体が次々に報告される一方で、「軸配位子のどの軌道がロジウムのどの軌道に軌道相互作用を持つか」を系統的に調査した研究例は無い為、電子(≡MO)レベルでのクロミズム発現機構に関しては、未解明な点が多い。本研究では初めに、(i) 最も典型的な Paddlewheel 型錯体である[Rh₂(O₂CCH₃)₄(L)₂]構造に対して 9 種類の軸配位(L= H₂O, CH₃OH, THF, DMF, pyridine, CH₃CN, DMSO, THT, PPh₃)が配位した錯体の構造、吸収スペクトル、電子状態を実験と量子化学計算の両方から研究し、軸配位子の種類に依存した[軸配位子-ロジウム]間の軌道相互作用と励起エネルギー関係性を明瞭化させた後に、(ii) LUMO に配位子のπ*軌道が位置する事が予想される Half-paddlewheel 型の[Rh₂Cl₂(O₂CCH₃)₂(bpy)₂]と[Rh₂(BF₄)₂(O₂CCH₃)₂(bpy)₂(H₂O)₂] (bpy=2,2-bipyridine)の吸収スペクトル/拡散反射スペクトルについて実験と量子化学計算の両方から研究を行った。

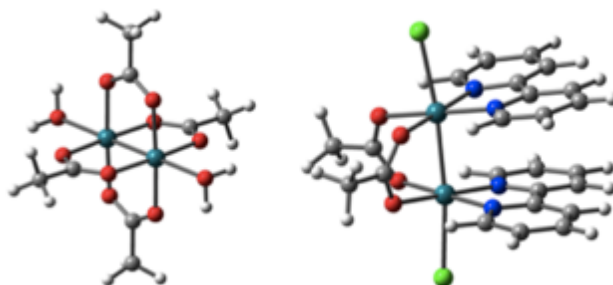


Fig. 1. [Rh₂(O₂CCH₃)₄(H₂O)₂]と[Rh₂Cl₂(O₂CCH₃)₂(bpy)₂]の構造

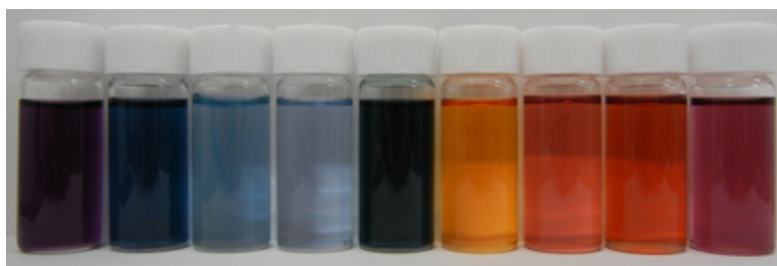


Fig. 2. $[\text{Rh}_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_4(\text{L})_2]$ のクロミズム変化

【実験方法】 各軸配位子を持つ $[\text{Rh}_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_4(\text{L})_2]$ の単結晶 X 線構造解析を行った後、それらの錯体の吸収スペクトルを測定した。 $[\text{Rh}_2(\text{bpy})_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2(\text{Cl})_2]$ (**Rh-bpy-Cl**) は、既報を参考にして合成を行い、 $[\text{Rh}_2(\text{bpy})_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2(\text{BF}_4)_2]$ は、**Rh-bpy-Cl** と AgBF_4 の対イオン交換反応によって合成を行った。

【計算手法】 汎関数には B3LYP 及び B3LYP-D を使用した。基底状態の構造最適化には、LANL08(f) (Pt) / 6-31G** (other atoms) を基底関数として計算を行い、得られた最適化座標を基に、LANL08(f) (Pt) / cc-pVDZ (other atoms) にてエネルギー計算を行った。吸収スペクトルに関しては、TDDFT を用いて計算を行った。溶媒効果は、SCRF (PCM) 法を採用した。これらの計算は、Gaussian 09 (G09) program を使用して行った。

【参考文献】

- 1). Y. Kataoka, Y. Kitagawa, et. al. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2011**.
- 2). Y. Kataoka, Y. Kitagawa, et. al. *Supramol. Chem.* **2012**.
- 3). Y. Kataoka, Y. Kitagawa, et. al. *Under preparation*