

テトラシアニド金属錯体とメチルビオロゲンからなる結晶の吸収スペクトル解析  
(立教大理<sup>1</sup>, お茶大理<sup>2</sup>)

小嶋亮平<sup>1</sup>, 森寛敏<sup>2</sup>, 望月祐志<sup>1</sup>, 上之原和佳<sup>1</sup>, 松下信之<sup>1</sup>

Spectral analysis of crystals composed of  $[M(CN)_4]^{2-}$  ( $M=Pt, Pd, Ni$ ) and Methylviologen  
(Rikkyo University<sup>1</sup>, Ochanomizu University<sup>2</sup>)

Ryohei Kojima<sup>1</sup>, Hirotohi Mori<sup>2</sup>, Yuji Mochizuki<sup>1</sup>, Waka Uenohara<sup>1</sup>, Nobuyuki Matsushita<sup>1</sup>

【序】テトラシアニド金属錯体 ( $[M(CN)_4]^{2-}$  ( $M=Pt, Pd, Ni$ )) 及びメチルビオロゲン ( $MV^{2+}$ ) は、Ni 錯体を除き孤立系においては可視領域に吸収スペクトルが存在しない、しかし、無色である Pt・Pd 錯体とメチルビオロゲンを組み合わせることで、有色結晶が得られることが報告されている。また、同一構造ながら、色が異なる結晶が得られる場合があることも明らかとなっている。しかし、同一構造錯体が異なる光学的特性を示す原因は解明されておらず、我々は各種テトラシアニド金属錯体とメチルビオロゲンを組み合わせた結晶について励起状態計算を行い色の発現機構の理論的解析を行った。この要旨では、Pt 錯体の場合についてまとめる。

【計算】単体 (孤立系) である  $[M(CN)_4]^{2-}$  ( $M=Pt, Pd, Ni$ ),  $MV^{2+}$ ,  $MV^+$ 、及び一対の  $[M(CN)_4]^{2-}$  と  $MV^{2+}$  の系 ( $[M(CN)_4]^{2-} + MV^{2+}$ ) を系統的に計算した。構造は  $[M(CN)_4]^{2-}$  では LC-BLYP で構造最適化し、 $MV^{2+}$ ,  $MV^+$ ,  $[M(CN)_4]^{2-} + MV^{2+}$  では  $MV[M(CN)_4]$  結晶の X 線結晶構造解析で得られた実験値を用いた。励起状態計算は SF/SO-CASPT2 (スピン軌道相互作用の有無) で行い、基底関数は、Pt, Pd, Ni は内殻省略近似基底の一種である MCPtzp を使用し、それ以外の原子は cc-pVDZ を用いた。また、アニオンである  $[M(CN)_4]^{2-}$  では電子の広がりを考慮し、diffuse 関数を含んだ基底 (MCPtzp+, aug-cc-pVDZ) を使用した。

### 【結果と考察】

#### ・ $[Pt(CN)_4]^{2-}$

Fig.1 に  $[Pt(CN)_4]^{2-}$  の 8 電子 5 軌道の活性空間を用いた計算結果と吸収スペクトルを重ねた図を示す。

計算から得られた理論スペクトルと実験の吸収スペクトルの波長領域が一致していることがわかる。この理論スペクトルについて解析を行うと、スピン軌道相互作用によって軌道が混合し各状態を構成していることがわかった。

#### ・ $[Pt(CN)_4]^{2-} + MV^{2+}$

Fig.2 に  $MV [Pt(CN)_4]$  の単結晶偏光吸収スペクトルと  $[Pt(CN)_4]^{2-} + MV^{2+}$  の SO-CASPT2 計算結果との比較を示す。また、Table.2 に SO-CASPT2 の解析結果、

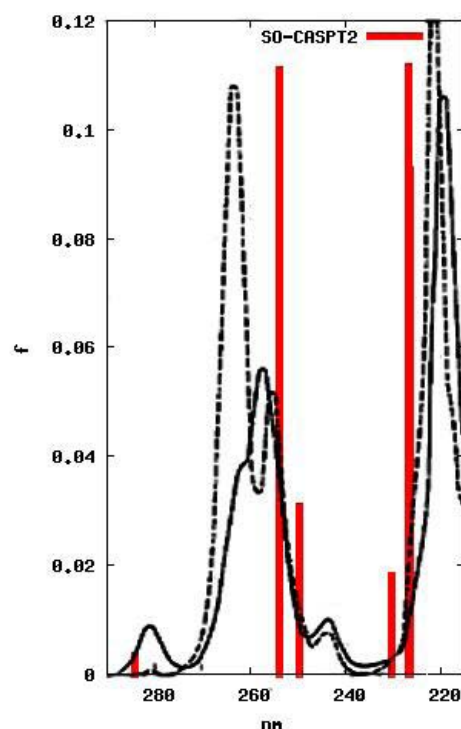


Fig.1  $[Pt(CN)_4]^{2-}$  実験<sup>1</sup>・理論スペクトル

Table.3 に SO-CASPT2 の状態を構成する SF-CASPT2 の波動関数キャラクターを示した。SF-CASPT2 の各番号は SO-CASPT2 の各状態を構成する波動関数キャラクターに対応している。

Fig.2 から理論スペクトルと吸収スペクトル(a)の立ち上がりと一致していることがわかり、可視領域で得られている理論スペクトルの解析を行うと、吸収スペクトルは [Pt(CN)<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> (供与体) から MV<sup>2+</sup> (受容体) への電荷移動励起であることがわかった。また、同一構造ながら色が異なる結晶については MV<sup>+</sup>で可視領域での吸収スペクトルを示す状態遷移で説明可能である。

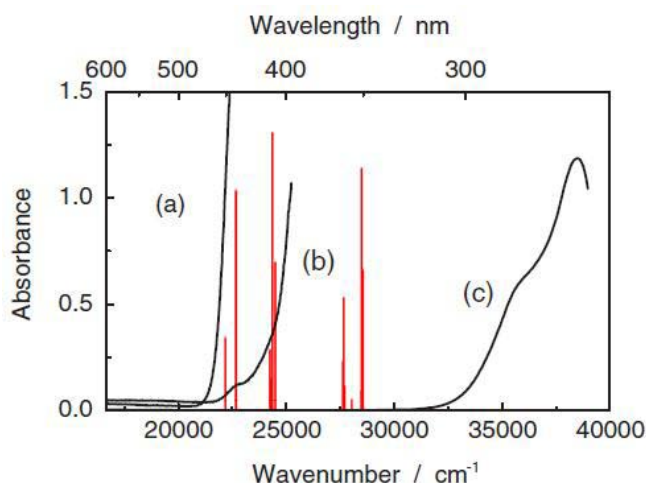


Fig.2 MV[Pt(CN)<sub>4</sub>]スペクトル<sup>2</sup>と計算値

(a)  $E //$  DA カラム (b)  $E \perp$  DA カラム

(c) 水/DMF 混合溶液中

Table.1 SO-CASPT2 計算結果

| eV   | cm <sup>-1</sup> | nm  | f        | 波動関数キャラクター |      |   |     |   |     |   |     |   |     |  |  |  |  |  |  |
|------|------------------|-----|----------|------------|------|---|-----|---|-----|---|-----|---|-----|--|--|--|--|--|--|
| 0.00 | 0                |     |          | 1          | 100% |   |     |   |     |   |     |   |     |  |  |  |  |  |  |
| 2.74 | 22070            | 453 | 6.11E-04 | 6          | 78%  | 7 | 7%  | 3 | 7%  | 8 | 3%  | 2 | 3%  |  |  |  |  |  |  |
| 2.74 | 22086            | 453 | 6.59E-06 | 6          | 80%  | 7 | 11% | 8 | 8%  |   |     |   |     |  |  |  |  |  |  |
| 2.74 | 22134            | 452 | 5.65E-03 | 6          | 81%  | 4 | 7%  | 8 | 5%  | 7 | 4%  | 3 | 2%  |  |  |  |  |  |  |
| 2.80 | 22620            | 442 | 1.72E-02 | 2          | 73%  | 7 | 15% | 8 | 9%  | 6 | 2%  |   |     |  |  |  |  |  |  |
| 3.00 | 24212            | 413 | 4.68E-03 | 7          | 36%  | 8 | 25% | 3 | 22% | 9 | 13% | 4 | 2%  |  |  |  |  |  |  |
| 3.01 | 24246            | 413 | 2.40E-03 | 8          | 38%  | 7 | 34% | 9 | 14% | 3 | 11% | 5 | 1%  |  |  |  |  |  |  |
| 3.01 | 24310            | 411 | 2.18E-02 | 7          | 45%  | 8 | 20% | 4 | 19% | 9 | 9%  | 5 | 5%  |  |  |  |  |  |  |
| 3.03 | 24457            | 409 | 1.16E-02 | 8          | 37%  | 7 | 18% | 4 | 16% | 9 | 15% | 3 | 10% |  |  |  |  |  |  |
| 3.42 | 27612            | 362 | 3.75E-03 | 7          | 33%  | 9 | 33% | 3 | 9%  | 8 | 8%  | 6 | 7%  |  |  |  |  |  |  |
| 3.43 | 27670            | 361 | 8.74E-03 | 9          | 34%  | 7 | 31% | 8 | 17% | 4 | 9%  | 6 | 7%  |  |  |  |  |  |  |
| 3.43 | 27697            | 361 | 1.79E-03 | 9          | 36%  | 7 | 29% | 8 | 20% | 4 | 7%  | 2 | 5%  |  |  |  |  |  |  |
| 3.48 | 28035            | 357 | 7.69E-04 | 8          | 34%  | 3 | 30% | 6 | 15% | 9 | 8%  | 5 | 6%  |  |  |  |  |  |  |
| 3.53 | 28463            | 351 | 1.49E-03 | 9          | 47%  | 8 | 29% | 6 | 11% | 7 | 10% | 4 | 2%  |  |  |  |  |  |  |
| 3.53 | 28491            | 351 | 1.90E-02 | 9          | 46%  | 4 | 25% | 6 | 11% | 8 | 9%  | 7 | 8%  |  |  |  |  |  |  |
| 3.54 | 28568            | 350 | 1.10E-02 | 9          | 41%  | 8 | 25% | 2 | 13% | 7 | 12% | 3 | 4%  |  |  |  |  |  |  |
| 3.57 | 28828            | 347 | 4.53E-04 | 5          | 78%  | 8 | 12% | 7 | 4%  | 6 | 3%  | 3 | 2%  |  |  |  |  |  |  |

Table.2 SF-CASPT2 波動関数キャラクター

| 波動関数キャラクター |          |     |          |     |          |    |
|------------|----------|-----|----------|-----|----------|----|
| 1          | 22220000 | 93% | 22u2000d | 2%  | 222u00d0 | 2% |
| 2          | 22u200d0 | 96% | 222u00d0 | 2%  | 22u2000d | 1% |
| 3          | 2u2200d0 | 90% | u22200d0 | 9%  |          |    |
| 4          | 222u00d0 | 94% | 22u200d0 | 3%  | 22220000 | 1% |
| 5          | u22200d0 | 90% | 2u2200d0 | 9%  | 222u00d0 | 1% |
| 6          | 22u200u0 | 99% |          |     |          |    |
| 7          | 2u2200u0 | 78% | u22200u0 | 13% | 222u00u0 | 9% |
| 8          | 222u00u0 | 90% | 2u2200u0 | 9%  | u22200u0 | 1% |
| 9          | u22200u0 | 86% | 2u2200u0 | 13% |          |    |
| 10         | 22u2000u | 83% | 22u20u00 | 17% |          |    |

※赤は 1 重項状態

黒は 3 重項状態

u,d,2 は  $\alpha$  スピン,  $\beta$

スピン, 電子対

<sup>1</sup> C. D. Cowman, H. B. Gray, *Inorg Chem.*, 15, 11, (1976), 2823.

<sup>2</sup> D. Shiota, N. Matsushita *Chem. Lett.* 37,(2008),399.