

1Pp007

無機フォトクロミック錯体 [Cu(II)(N,N'-diethylethylenediamine)₂]²⁺ の電子構造

(九大院総理工) ○石井和美・森寛敏・三好永作

【序】

近年、無機錯体 [Cu(II)(N,N'-diethylethylenediamine)₂]²⁺ (以下 Cu(dieten)₂: 図 1) が、UV 光誘起準安定状態をもちフォトクロミズムを示すことが報告された [1]. 高橋らは EXAFS・XANES の測定から、光誘起準安定状態において Cu(dieten)₂ の Cu-N 配位結合が、平面構造から四面体歪みした構造をもつことを推定している. しかし、フォトクロミズム反応のキーとなる UV 光誘起準安定状態の電子構造の詳細は分かっていない. 本研究では、Cu(dieten)₂ の光誘起準安定構造の電子構造を *ab initio* 分子軌道法により調査した.

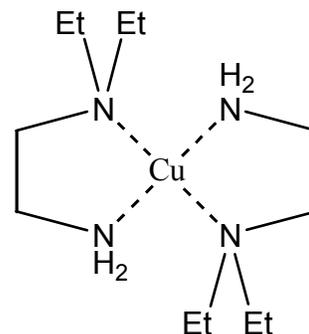


図 1 フォトクロミック錯体 Cu(dieten)₂

【理論計算】

UV 光照射前の Cu(dieten)₂ の構造は、既に X 線結晶構造解析の結果が報告されている [2]. 一方、光誘起相の構造については EXAFS・XANES の測定による第一・第二配位圏における原子核数の情報が得られている [1]. そこで、UV 光照射前と UV 光誘起相の初期構造データとして、これらの実験データを参照し、UB3LYP 法で構造最適化および振動数解析を行った. 励起状態の計算は Time Dependent DFT (TD/B3LYP) 法で行った. 基底関数は H, C, N に cc-pVDZ を、Cu に Lanl2DZ を用い、Cu の内殻電子は有効内殻ポテンシャル (ECP) で置換した.

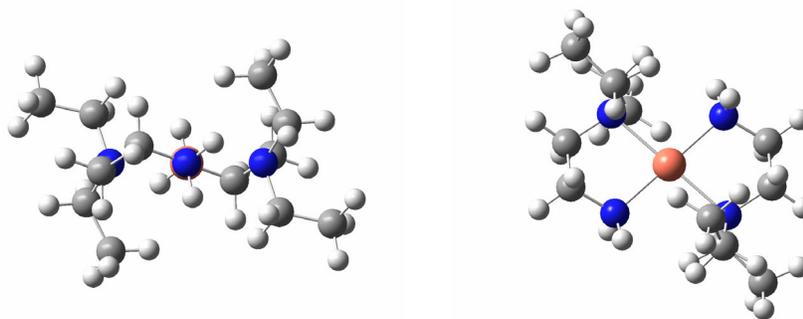


図 2 UV 光照射前の Cu(dieten)₂ の最適化構造 (C_i 対称). (左) Side View (右) Top View

【結果・考察】

図 2 に UV 照射前の $\text{Cu}(\text{dieten})_2$ の最適化構造を示した。B3LYP の結果は X 線結晶構造解析の結果と良い一致を見せた。また、UV 照射前の構造は C_i 対称構造であり、その電子状態は 2A_g 状態と決定された。

一方、高橋らにより新たに報告された $\text{Cu}(\text{dieten})_2$ の UV 光誘起相については、幾何構造の詳細な情報は存在せず、EXAFS・XANES の測定結果から低温相と同様に平面配位構造に近い幾何構造をもっているものと推測されているのみである。そこで我々は、UV 光誘起相の候補となり得る幾何構造の探索を行った。構造最適化の結果見つかった構造を図 3 に示す。3-A は四面体歪みを生じた構造である。振動数解析の結果はこの構造も安定解となり得ることを示していたが、UV 照射前と比べ $7.0 \text{ kcal mol}^{-1}$ 不安定であった。一方、3-B は平面四配位を保ったままエチル基を回転させた異性体に対応する構造である。振動数解析の結果、この構造も安定構造であることが示され、エネルギーは UV 照射前と比べ $1.6 \text{ kcal mol}^{-1}$ しかエネルギー差が無かった。これらの計算結果から、高橋らにより新たに発見された $\text{Cu}(\text{dieten})_2$ の UV 光誘起相が、平面四配位構造を保った構造をもつと考えられる。

B3LYP で得られた構造をもとに、現在 CASSCF 法により異性化反応ポテンシャル曲面の解析を行っている。詳細は当日報告する。

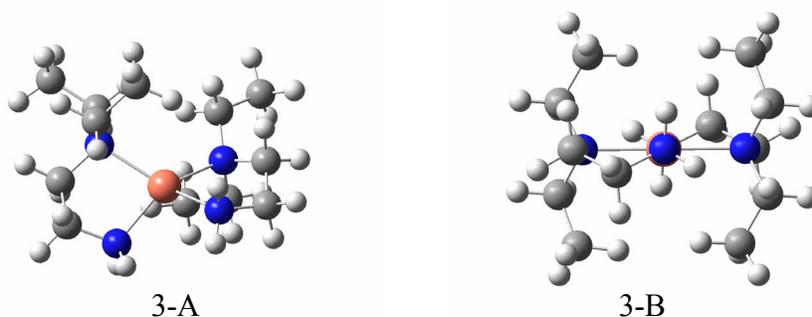


図 3 $\text{Cu}(\text{dieten})_2$ の UV 光誘起相の候補となる幾何構造

【参考文献】

- [1] K. Takahashi, R. Nakajima, Z. Gu, H. Yoshiki, A. Fujishima, and O. Sato, Chem. Commun. 1578 (2002).
- [2] I. Grenthe, P. Paoletti, M. Sandström, and S. Glikberg, Inorg. Chem. **18**, 2687 (1979).