

2P081 無機錯体 $[\text{Cu}(\text{II})(\text{N,N}'\text{-diethylethylenediamine})_2]^{2+}$ の 光誘起構造異性, 光誘起相における新しい構造の発見

(九大院総理工) 石井和美・森寛敏・三好永作

【序】

次世代型の記憶材料としてフォトクロミック化合物が注目されている。その中でも盛んに研究が行われているのが有機フォトクロミック化合物である。この化合物は光吸収により異性化反応が生じるため、情報を読み出す際に記憶された情報の破壊の可能性があるという欠点を抱えている。

近年, 無機錯体 $[\text{Cu}(\text{II})(\text{N,N}'\text{-diethylethylenediamine})_2]^{2+}$ (以下 $\text{Cu}(\text{dieten})_2$) が, UV 光誘起準安定状態(以下 光誘起相)をもちフォトクロミズムを示すことが報告された[1]。EXAFS の測定から, 光誘起相において $\text{Cu}(\text{dieten})_2$ の Cu-N 配位結合が, 平面構造から四面体に歪んだ構造をもつと推定されている。しかし, フォトクロミズム反応のキーとなる光誘起相の電子構造の詳細は分かっていない。本研究の目的は, $\text{Cu}(\text{dieten})_2$ の光誘起相の電子構造を *ab initio* 分子軌道法により調査し, フォトクロミズム反応過程を明らかにすることである。

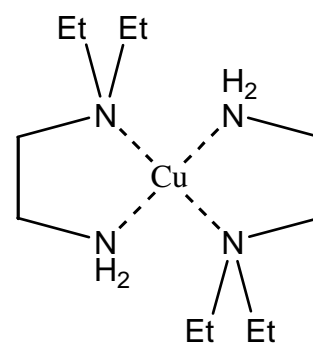


図1 フォトクロミック錯体
 $\text{Cu}(\text{dieten})_2$

【理論計算】

UV 光照射前の $\text{Cu}(\text{dieten})_2$ 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。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のみが得られている [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 CIS 法で行った。基底関数は, 使用する全て原子について 6-31G** 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。

【結果と考察】

UV 光照射前の $\text{Cu}(\text{dieten})_2$ の構造(以下 低温相: 図2左側)は, 既に X 線結晶構造解析による結果が報告されている[2]。実験結果と今回得られた計算結果の比較から, B3LYP レベルの計算の精度を保障できた。そこで, 次に光誘起相の探索を行った。光誘起相の構造は実験により, 低温相平面構造からわずかに四面体に歪んだ構造をとると予想されている。しかし, 我々の計算ではそのような構造には安定点を見出せなかった。実際に得られた光誘起相の安定構造を図2右側に示す。これはエチル基の位置が予測されていたものとは異なっていることを示しており, EXAFS の測定で観測された四面体歪み構造はエチル基の立体反発によるものと考えられる。次に光照射による電子状態の変化について図3に示す。低温相, 光誘起相

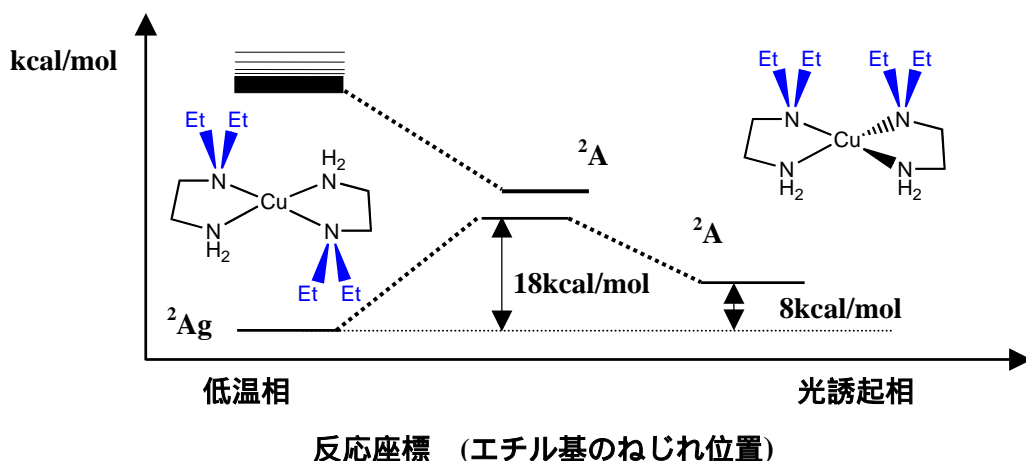


図2 $\text{Cu}(\text{dieten})_2$ のフォトクロミズム反応過程

の SOMO は共に銅の $d_{x^2-y^2}$ 軌道がメインである。よって光照射による電子状態の変化は生じないことが確認できた。計算により得られたこの2相の間の遷移状態を図2に示す。これは低温相より 18 kcal/mol 高い場所に位置しており、通常の熱エネルギーではこのエネルギー障壁を越えることができない。従って、この障壁は光励起によってのみ越えることができ、光誘起相に到達することができると言える。

当日は、この $\text{Cu}(\text{dieten})_2$ に関して、光誘起相を励起した後の過程についての検証と、光照射前後について計算によるラマンスペクトルの予測の結果を報告する。

また、中心金属を光照射によりスピン状態が変化するような金属元素に置換した結果についても報告する予定である。

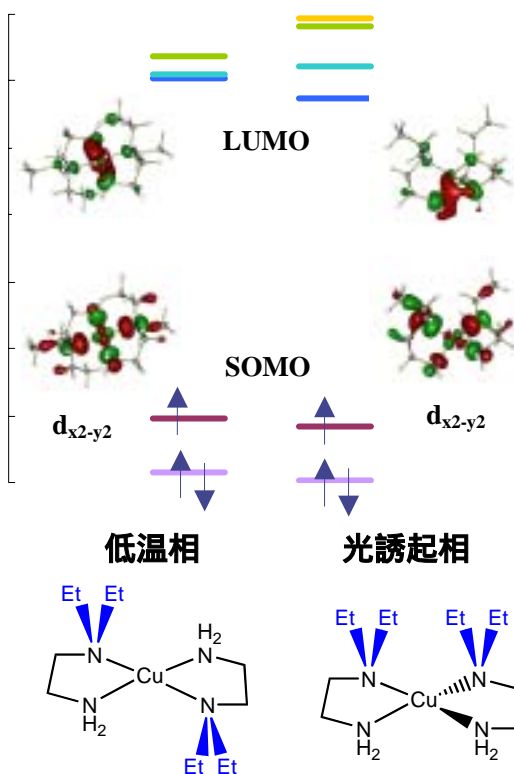


図3 光照射前後の電子状態

【参考文献】

- [1] K. Takahashi et.al Acc. Chem. Res. 2003, 36, 692-700
- [2] I. Grenthe, P. Paoletti, M. Sandström, and S. Glikberg, Inorg. Chem. **18**, 2687 (1979).