

# 機能性金属錯体の光応答とプロトン応答に関する 電子状態シミュレーション解析

(熊本大院自然科学)

○杉本 学

個々の分子の機能は、外部からの摂動に対する分子の“応答”により発現する。このため、機能性分子の設計には、分子構造と応答との相関を解明し、その知見を体系化することが重要であると思われる。新しい機能性分子を開発するひとつの戦略は、特徴的な物性・機能を有する複数の分子を複合化するものである。最近我々のグループでは、金属錯体を **building block** とする複合分子がどのような電子状態的特徴、分光学的特徴を示すのか、特にそれらが **building block** のどのような性質と関連付けられるのかに注目し、電子状態計算を活用した理論的解析を行なっている。本講演では、(1)アゾ基を含むフォトクロミック錯体、(2)フェロセン-キノン  $\pi$  共役錯体、における光応答とプロトン応答について検討した結果を報告する。なお、本研究では密度汎関数 (DFT) 法による構造最適化を行い、Time Dependent DFT (TDDFT) 法を用いて励起状態を計算した。

ここでは(1)の錯体に関する結果を示す。最近、アゾベンゼン(AB)を金属錯体の配位子に結合した様々な錯体が合成され、可視光による **trans-to-cis** 光異性化のような興味深い現象が観測されている<sup>1)</sup>。本研究では、その一例としてフェロセン (Fc) あるいは Pt ジチオラート・ピピリジン錯体 (Pt(bdt)(bpy)) と AB を結合した2つの分子系 (図1) に関する解析を行なった。

フェロセンの Cp 配位子が AB のパラ位で結合した分子について計算された励起スペクトルを図2(b)に示す。図2(a)に示す **trans-AB** のスペクトルでは、アゾ基  $\pi$ - $\pi^*$ 遷移に帰属される吸収バンドが3.77 eV (実験値 3.91 eV) に計算されるのに対して、Fc-AB (**trans** 体) では3.34 eV (実験値 3.53 eV) に計算された。このスペクトル変化は、Cp 配位子との反結合的な相互作用によって AB の  $\pi$ 軌道が不安定化することによる。この錯体では、2.95eV (実験値 2.51 eV) に Fe 3d 軌道からアゾ基  $\pi^*$ 軌道への MLCT 遷移が計算され、更に長波長側には、強度が小さい別の吸収ピーク(2.52 eV)が計算された。この吸収は、d-d 遷移と MLCT 遷移の配置混合が強い励起状態による。従って、実験的に観測された 500nm (2.48eV)近傍の可視光照射による光異性化は、MLCT 励起の性質に起因すると考えられる。

Pt(bdt)(bpy-AB)の励起スペクトルの計算を行なったところ、AB によって第一吸収バンドが 0.23 eV 程度低エネルギー側にシフトする結果が得られた。この変化は、bpy 配位子の  $\pi$  軌道との相互作用によってアゾ基  $\pi^*$ 軌道が安定化されるためである。同じ AB を含む複合分子であっても、Fc-AB 錯体では被占軌道、Pt 錯体では空軌道での相互作用によってスペクトルが変化するという異なった特徴が見られる点で興味深い。

謝辞：本研究は、東京大学・西原寛教授グループ、および熊本大学・松本暁典君、三瓶秀和君と共同して行なったものであり、これらの共同研究者の方々に感謝する。

(1) Nishihara et al., *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 8800 (2002); *Inorg. Chem.* **41**, 7143 (2002).

○すぎもとまなぶ

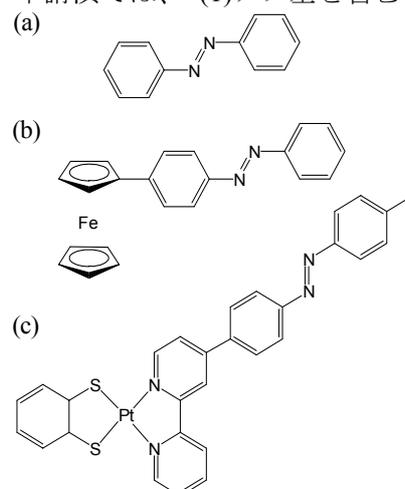


図1. アゾベンゼン(AB)、Fc-AB、Pt(bdt)(bpy-AB)の分子構造

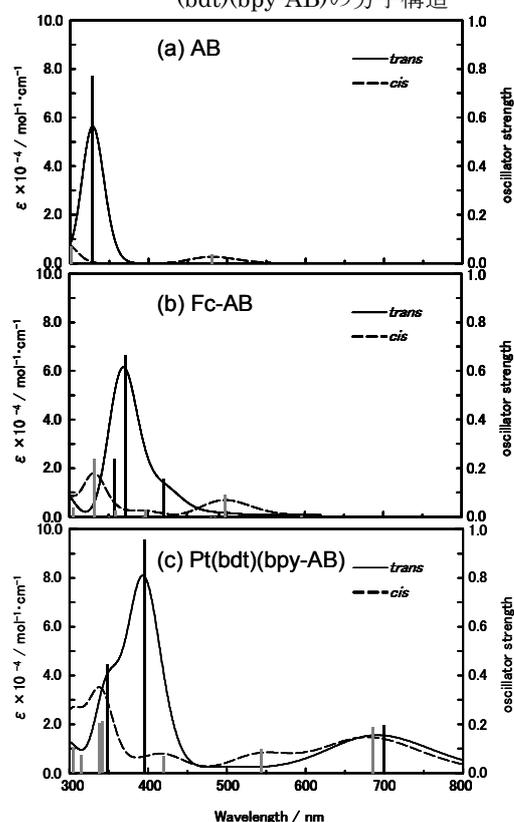


図2. アゾベンゼン(AB)、Fc-AB、Pt(bdt)(bpy-AB)の励起スペクトル