

# DFT計算による原子価互変異性コバルト錯体の理論的研究

<sup>1</sup>北大総化, <sup>2</sup>北大院理

○松本皓太<sup>1</sup>, 丸田悟朗<sup>2</sup>, 武田定<sup>2</sup>

**【序】** 錯体において熱や光照射によって金属イオンと配位子間で電子が移動し、電荷やスピンの分布状態が異なる異性体間で相互変換が起こる現象を原子価互変異性(VT)という。VT 錯体には *o*-benzoquinone(BQ)を配位子とした錯体が多く報告されている。なかでも  $\text{Co}(3,5\text{-DBBQ})_2(\text{L})$  (DBBQ=3,5-*di-tert*-Bu-BQ)は、BQ が 1 電子還元された semiquinonate(SQ)、2 電子還元された catecholate(Cat)が 1 つずつ配位した状態で存在し、それらの間で起こる電子移動について研究が行われてきた。特に *cis* 型の錯体である  $\text{Co}(3,5\text{-DBBQ})_2(\text{bpy})$  (**1**)を対象とした理論的研究では真空中で構造最適化を行い、不對電子が SQ と Cat に非局在化する、すなわちポテンシャルがシングルミニマムになると報告されている[1]。しかしながら IR 測定、単結晶 X 線解析では、SQ と Cat が明確に区別されて観測しており、ダブルミニマムである可能性が示唆される[2]。

一方、**1**と同様に SQ と Cat が明確に区別される *trans* 型錯体  $\text{Co}(3,5\text{-DBBQ})_2(\text{py})_2$  (**2**)についての詳細な理論的研究が行われていない [1][2] [3][4]。本研究では、 $\text{Co}(\text{BQ})_2(\text{py})_2$  (**3**)をモデル分子として理論化学計算を行い、**3**の安定状態を調べ、実験と計算の不一致の原因を考察した。さらに**3**の励起状態、遷移状態についても計算を行い、配位子-配位子間電子移動に関する各エネルギーを見積もることを目標とした。

**【方法】** **3**の安定状態、そして配位子-配位子間電子移動に関する各エネルギーを見積もるために理論化学計算を行った。**3**の構造最適化、及びエネルギー計算は全て量子化学計算ソフトウェア Gaussian 16 を用いた非制限密度汎関数法(UDFT)で行った。比較のために様々な汎関数/基底関数の組み合わせで計算を行った。溶媒効果は IEF-PCM 法を用いた。励起状態計算は TD-DFT 計算を用いた。

**【結果・考察】** 真空中で **3**の構造最適化を行うと、Cat と SQ が等価となり、電荷が非局在化した構造が得られた。ポテンシャルはシングルミニマムであった。結晶中の環境に近づけることで安定状態が変化すると仮説を立て、分子間相互作用を誘電率として取り入れる目的で、溶媒効果を取り入れて構造最適化を行った。その結果極性の高い溶媒中で、実験と同様の不對電子が SQ に局在した、二つの BQ が明確に区別される構造が得られた。また同様に極性溶媒中で TS 計算、TD-DFT 計算を行うことで、活性化エネルギー、及び HOMO(Cat 上の占有軌道)から SOMO(SQ 上の軌道)への 1 電子励起エネルギーを見積もった。Fig. 2. に UB3LYP/6-311G(d,p)レベルで計算を行った各エネルギーと各点での**3**の SOMO をポテンシャルカーブの概形とともに示す。

## 【参考文献】

[1] D. Sato, K. Yoshizawa *et al*, (J. Phys. Chem. A, 2010), pp. 12928-12935. [2] R. M. Buchanan, C. G. Pierpont, (J. Am. Chem. Soc., 1980), pp. 4951-4957. [3] 金田恭平, 卒業論文, 北海道大学, (2012).(非公開) [4] 佐藤詩乃, 卒業論文, 北海道大学, (2013).(非公開) [5] Y. Mulyana, C. Boskovic *et al*, (Dalton Trans., 2010), pp. 4757-4767. [6] 佐藤詩乃, 修士論文, 北海道大学, (2015).(非公開)

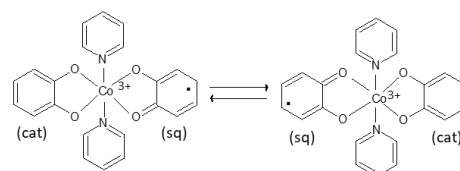


Fig. 1. Charge transfer of **3**.

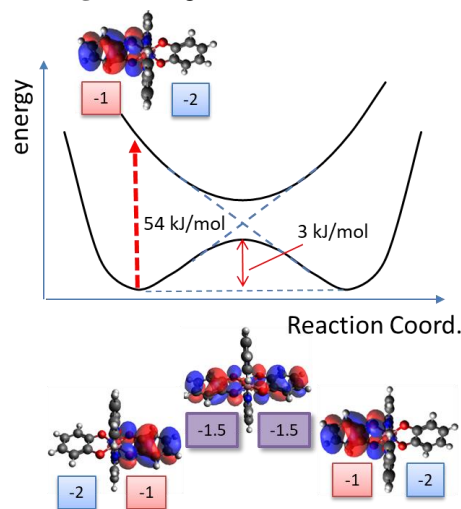


Fig. 2. Potential curve of **3**. (solvent: MeCN)