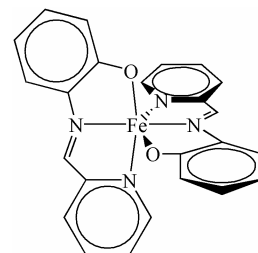


## 2P22 六配位鉄(II)および鉄(III)錯体の光誘起スピン転移に関する理論的研究

(京大院工) ○安東秀峰・中尾嘉秀・佐藤啓文・榊茂好

hideo@TICH14.mbox.media.kyoto-u.ac.jp

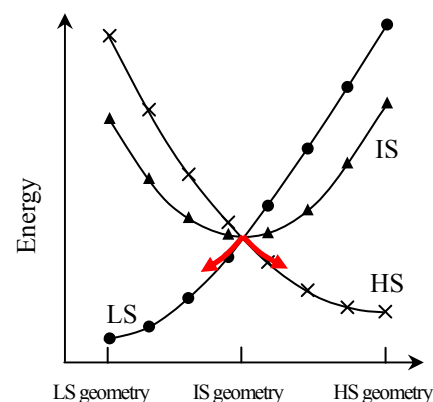
【序】光によって、スピン状態が低スピン状態(LS)と高スピン状態(HS)の間で入れかわる現象は光誘起スピン転移(LIESST)とよばれ、分子スイッチとしての応用が期待されている。しかし、報告された LIESST 錯体は数が少ないだけでなく、実用的なものは見つかっておらず、その機構の詳細や支配因子を理論的に明らかにすることは意義深い。LIESST の機構として Decurtins らは、*d-d* 励起と、中間スピン状態(IS)を経た二回の項間交差からなるモデルを提案し<sup>1</sup>, 転移後のスピン状態を保つのに LIESST 錯体の持つべき条件として、(1) LS と HS の励起光波長が異なること、(2) LS と HS の間で熱によるスピン転移やトンネリングがおこりにくいことが必要であるとした。一方、近年 Hayami らは、 $[\text{Fe}(\text{pap})_2]^+$  (Scheme 1)<sup>2</sup>において鉄(III)錯体としては初めて、LS から HS への LIESST を観測した。本研究では、 $[\text{Fe}(\text{pap})_2]^+$ とその Fe(II)錯体について電子状態計算を行い、LIESST 機構の詳細と LIESST に対する置換基効果を明らかにした。



Scheme 1.

【計算方法】構造最適化とポテンシャルエネルギー曲面(PES)の作成には B3LYP 法を、励起状態計算には TD-B3LYP 法を用いた。PES の座標には、LS, IS, MS の各構造を内部座標で表現し、すべてのパラメータを内分して得られる Linear internal coordinate を採用した<sup>3</sup>。基底関数は、Fe に(341/311/41)基底と有効内殻ポテンシャルを、配位子に cc-pVDZ を用いた。重要な構造には、より大きな基底関数を用いた計算を行った。また、異なるスピン状態にある鉄錯体の相対エネルギーを見積もるために Hartree-Fock 交換項の割合を小さくした B3LYP\*法<sup>4</sup>も用いた。Spin-orbit coupling(SOC)定数は、一電子近似した Breit-Pauli 型ハミルトニアンにより求めた。プログラムは、Gaussian 03(Rev. C02)と GAMESS を用いた。

【結果】 $[\text{Fe}(\text{pap})_2]^+$ のスピン転移に伴う構造変化は、実験値<sup>2b</sup>をよく再現した。PES は、 $[\text{Fe}(\text{pap})_2]^+$ ,  $[\text{Fe}(\text{pap})_2]$ ともに、Scheme 2 のように、 $[\text{Fe}(\text{pap})_2]^+$ では、IS より LS は 0.07 eV 安定、HS は 0.12 eV 不安定に、 $[\text{Fe}(\text{pap})_2]$ では、IS より LS は 0.06 eV 安定、HS は 0.06 eV 不安定になっており、IS の安定構造近くで、すべての状態の PES が交差している。この交差は B3LYP\*法でより顕著になり、以上の結果から、IS から LS, HS の両方へのスピン転移がおこりうることを示唆される。配位子に CN, NO<sub>2</sub>, F, OCH<sub>3</sub> を導入した誘導体においても、この PES の状況は変わらない。 $[\text{Fe}(\text{pap})_2]^+$ の LIESST に用いられた励起光の波長は約 2.25 eV で<sup>2b</sup>, この領域には、LS の励起として配位子内の LLCT(2.12 eV)と *d-d* 励起(2.28 eV)がある一方、HS では励起がおこらない。 $[\text{Fe}(\text{pap})_2]^+$ では、PES の相対関係と光吸収の観点から、LS から HS への LIESST が優先的におこることが確かめられた。SOC 定数の結果については、当日発表する。



Scheme 2.  
PES of three spin states (LS, IS, HS)

(1) Decurtins, S.; Gütllich, P.; Hasselbach, K. M.; Hauser, A.; Spiering, H. *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 2174-2178.

(2) (a) Hayami, S.; Gu, Z. -Z.; Shiro, M.; Einaga, Y.; Fujishima, A.; Sato, O. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 7126-7127.

(b) Juhász, G.; Hayami, S.; Sato, O.; Maeda, Y. *Chem. Phys. Lett.* **2002**, *364*, 164-170.

(3) Komornicki, A.; McIver, J. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 5798-5800.

(4) Reiher, M.; Salomon, O.; Hess, B. A. *Theor. Chem. Acc.* **2001**, *107*, 48-55.