

京都大学	博士 (工学)	氏名	齋藤 健
------	---------	----	------

論文題目	Theoretical Studies on Electronic Excited States of Transition Metal Complexes: Explanation and Understanding Based on Molecular Geometries and Electronic Structures (遷移金属錯体の励起状態に関する理論的研究: 分子構造と電子状態に基づいた説明と理解)
------	---

(論文内容の要旨)

電子励起状態は現代化学における重要な研究対象の一つである。励起状態にある分子は基底状態とは大きく異なる反応性や物性をしばしば示す。例えば、基底状態で熱的に進行する化学反応では得られない生成物が、光異性化反応では容易に得られる場合がある。また発光や光電変換は励起状態が直接関与し、分子が励起されることによって生じる新たな可能性と言える。このため励起状態における分子の反応性や物性に関して、基底状態の場合と同様に、分子の幾何構造と電子構造に基づいた、より体系的な理解が求められている。

電子基底状態および励起状態における分子を理解する上で、電子状態理論はこれまで極めて大きな役割を果たして来た。例えば密度汎関数理論 (DFT) や電子相関理論による電子状態計算によって、励起状態における分子構造など実験的に直接計測が困難である知見を得ることも可能となる。また計算で得られた波動関数の解析から、分子の電子構造・電子状態や光遷移に関する詳細な情報を得る事も期待できる。一方で DFT のような汎用性が、特に遷移金属錯体に対しては不適切な計算結果を与えることがしばしば起こる。こうした背景から、電子状態理論に基づく遷移金属錯体とりわけ励起状態に関する研究例は未だ限定的であり必ずしも多くない。本論文は、遷移金属錯体の性質を電子状態理論によって明らかにし、その励起状態やさまざまな光過程の本質を理解することを目的として行った研究の成果をまとめたものであり、序章と結章および五章から構成されている。

序章では、分子の励起状態に関する理論研究を概観したのち、遷移金属錯体の電子状態を特徴づける上で重要な電子状態の多配置性と複数の励起状態の近接について述べられている。遷移金属錯体では中心金属の d 電子が原子核近傍に偏在し、軌道エネルギー差が小さく、しばしば系の電子状態が単一のスレーター行列式で適切に記述できなくなる。また同じ理由からエネルギーの近接した励起状態が複数存在する場合が多い。

第一章では塩化物イオンを配位子としたレニウム二核錯体における金属間相互作用を調べている。電子状態の多配置性を記述するために、多参照電子状態理論である CASSCF 法および MRMP 法を用いた定量的な議論を行っている。この結果、レニウム同士が直接結合した錯体  $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-}$  においては、形式的に想定される電子配置  $\sigma^2\pi^4\delta^2\delta^*\pi^*\sigma^*$  の重みは 67% に過ぎず、直感的理解に比して実際の結合性相互作用が弱いことを示唆している。同様に、金属間に架橋配位子を有する面共有両八面体架橋型構造の錯体  $[\text{Re}_2(\mu\text{-Cl})_3\text{Cl}_6]^-$  において、形式的な電子配置は  $\sigma^2\delta^4\delta^*\sigma^*$  と表されるが、CASSCF 法による波動関数を解析した結果からは  $\sigma^{1.62}\delta^{2.18}\delta^{1.82}\sigma^{0.38}$  となり、想定される三重結合よりも  $\sigma$  および  $\delta$  結合が弱くなっていることを明らかにしている。更に、 $[\text{Re}_2(\mu\text{-Cl})_3\text{Cl}_6]^{2-}$  や辺共有両八面体架橋型構造の  $[\text{Re}_2(\mu\text{-Cl})_2\text{Cl}_8]^{2-}$  の金属間相互作用についても詳細な解析を行っている。

第二章においても同様に金属間多重結合を研究しているが、前章においては配位子の塩化物イオンがレニウム同士を空間的に隔てるだけであったのとは対照的に、本章で取り上げた  $[\text{Re}_2(\mu\text{-O})_2(\text{NH}_3)_8]^{4+}$  および  $[\text{Re}_2(\mu\text{-O})_2(\text{NH}_3)_8]^{3+}$  における架橋配位子酸素の p 軌道は金属間の結合に直接関与して全く異なる様相を呈す。具体的にはレニウム間の  $\delta$  軌道にレニウム-酸素間の反結合性相互作用が寄与して、レニウム間の  $\delta^*$  軌道が相対的に安定化する。この結

京都大学	博士 (工学)	氏名	齋藤 健
<p>果、CASSCF 波動関数に基づく電子配置は <math>\sigma^{1.86} \pi^{1.66} \delta^{0.41} \delta^{*1.59} \pi^{*0.34} \sigma^{*0.14}</math> となり、形式的に想定される電子配置 <math>\sigma^2 \pi^2 \delta^2 \delta^{*0} \pi^{*0} \sigma^{*0}</math> と大きく異なる。反結合性 <math>\delta^*</math> 軌道の占有数が結合性 <math>\delta</math> 軌道に比較して多くなり、<math>\delta</math> 結合は生成しないことを明らかにしている。</p> <p>第三章では、ピラゾレートとジフルオロフェニルピリジンが配位した白金二核錯体 <math>[\text{Pt}_2(\mu\text{-R}_2\text{pz})_2(\text{dfppy})_2]</math> (<math>\text{dfppy} = 2\text{-}(2,4\text{-difluorophenyl})\text{pyridine}</math>; <b>1</b>: <math>\text{R}_2\text{pz} = \text{pyrazolate}</math>, <b>2</b>: <math>3,5\text{-dimethylpyrazolate}</math>, <b>3</b>: <math>3\text{-methyl-5-tert-butyl pyrazolate}</math>, <b>4</b>: <math>3,5\text{-bis(tert-butyl)pyrazolate}</math>) の燐光が測定温度によって大きくシフトする原因を明らかにしている。測定条件による発光波長の変化は遷移金属錯体の系でしばしば観測される特徴的な現象であり、複数の励起状態が近接していることに関連する。計算の結果から、この錯体では 77K の低温条件下でジフルオロフェニルピリジン配位子の <math>\pi\pi^*</math> 励起状態が支配的になる一方、室温の 2-メチルテトラヒドロフラン溶液中では白金-白金間の分子軌道からジフルオロフェニルピリジン配位子への電荷移動励起状態 (MMLCT 状態) が支配的になることを見出している。これら二つの電子励起状態は近接しており、二つの配位子がなす二面角の変化によって相対的な安定性が入れ替わり、燐光波長に差異が現れることを明らかにしている。更にこの知見を基に、ピラゾレートに導入される置換基を嵩高くした <b>4</b> では、77K および室温のいずれの条件下であっても MMLCT 状態が支配的となり、燐光波長の差異が減少することを指摘している。</p> <p>第四章では、燐光現象の必須条件である項間交差とスピン軌道相互作用について調べている。励起状態化学においてはスピン軌道相互作用の大きさと励起状態における半占有分子軌道 (SOMO) の対称性の関係が El-Sayed によってまとめられており、本章では同様の議論を遷移金属錯体の系へ展開している。具体的には白金 (II) 二核錯体 <math>[\text{Pt}_2(\mu\text{-pz})_2(\text{bpym})_2]^{2+}</math> (<math>\text{pz} = \text{pyrazolate}</math>, <math>\text{bpym} = 2,2'\text{-bipyrimidine}</math>) および <math>[\text{Pt}_2(\mu\text{-pyt})_2(\text{ppy})_2]</math> (<math>\text{pyt} = \text{pyridine-2-thiolate}</math>, <math>\text{ppy} = 2\text{-phenylpyridine}</math>) を取り上げ、スピン軌道相互作用の行列要素について詳細な解析を行っている。前者は <math>C_{2v}</math> 対称であり、SOMO の対称性からスピン軌道相互作用の行列要素が零となり燐光現象が観測されない。一方、後者の <math>C_2</math> 対称の錯体においては、SOMO の対称性からスピン軌道相互作用が有意であることが示され、燐光放出が起こることを説明している。さらに前者の錯体においても測定条件を変化させることで対称性が消失し、スピン軌道相互作用が有意となって燐光放出が起こりうることを示唆している。</p> <p>第五章では、遷移金属錯体における d-d 電子励起の振動子強度について研究している。d-d 電子励起は Laporte 禁制であるために現在広く用いられている TDDFT による計算を行うだけでは振動子強度を評価できない。ここでは分子振動による分子構造と分子軌道の歪みを明示的に取り込んだ上で TDDFT による計算を行い、振動子強度を評価する方法を提案している。この方法でヘキサアンミンコバルト (III) 錯体とヘキサアンミンロジウム (III) 錯体の計算を行い、ロジウム錯体の振動子強度がコバルト錯体よりも大きくなる理由を明らかにしている。すなわち、ロジウム錯体の d 軌道に対するアンミン配位子の <math>sp^3</math> 軌道の混入がコバルト錯体よりも大きく、この結果として中心金属から配位子への電荷移動が大きくなる。遷移双極子モーメントが増大することで振動子強度が大きくなると説明している。</p> <p>結章では本論文で得られた結果が要約されている。</p>			

氏名	齋藤 健
----	------

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、高精度電子状態計算に基づいて遷移金属錯体における金属間結合の性質や電子励起状態が関与する光化学過程の詳細を、電子状態と分子構造の観点から研究を行った結果をまとめたものである。得られた成果は次の通りである。

第一章では、塩化物イオンを配位子としたレニウム二核錯体における金属間相互作用について、多参照電子状態理論に基づいた定量的評価を行っている。直接金属間に結合がある錯体  $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-}$ 、また塩化物イオンで金属間が架橋された面共有両八面体架橋型錯体および辺共有両八面体架橋型錯体、いずれの場合においても、形式的電子配置から導かれる直感的理解に比較して、実際の錯体では  $\delta^*$  軌道の寄与が大きく、金属間の結合性相互作用が弱くなることを明らかにしている。

第二章では、レニウム二核錯体の架橋配位子として酸素を導入し、高精度電子状態計算を行っている。前章の錯体とは異なり、金属-酸素間の反結合性相互作用が金属間の  $\delta$  結合に直接影響を与え、反結合性  $\delta^*$  軌道が相対的に安定となって、結果的にその占有数が増加する。このために  $\delta$  結合が消失することを見いだしている。

第三章においては、ピラゾレートとジフルオロフェニルピリジンが配位した白金二核錯体を取りあげ、その燐光が測定条件に依存して大きく変化する原因を明らかにしている。計算の結果からジフルオロフェニルピリジン配位子の  $\pi\pi^*$  励起状態と **MMLCT** 状態の二つの状態が非常に近接して存在しており、配位子間のなす二面角の変化によって、これらの相対的安定性が入れ替わることを見出している。すなわち実験事実は、低温条件下においては前者の  $\pi\pi^*$  励起状態から、室温においては後者の **MMLCT** 状態からの発光が起こっていると説明される。更にこの知見を基に配位子の置換基を嵩高くすると実験条件によらずに **MMLCT** 状態からの発光が支配的となり、燐光波長の変化が少なくなることを指摘している。

第四章では、励起状態における半占有分子軌道 (**SOMO**) の対称性とスピン軌道相互作用の関係について調べ、燐光現象の起こる条件について対称性の観点から考察している。 $C_{2v}$  および  $C_2$  という異なる点群に属する白金(II)二核錯体を採り上げ、スピン軌道相互作用の行列要素についての詳細な解析を踏まえて、後者においてのみ燐光放出が起こる原因の説明に成功している。

第五章では、遷移金属錯体における d-d 電子励起の振動子強度を算出するための簡便な方法を提案している。この方法では分子振動による分子構造と分子軌道の歪みを明示的に取り込み、TDDFT による計算を行うことで、比較的簡単に振動子強度の評価が可能である。

以上、本論文では、遷移金属錯体の電子励起状態が関与する性質および現象に対して、分子構造と電子状態に基づく説明と理解を提示している。電子状態の複雑さに由来する遷移金属錯体における理論上、計算上の困難を克服しながら、励起状態化学に対する理解を深化させることに成功している。得られた知見は分子系における光過程を理解する上で本質的であり、学術上、実際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士(工学)の学位論文として価値あるものと認める。また、平成24年8月28日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、申請者が博士後期課程学位取得基準を満たしていることを確認し、合格と認めた。