p-スチレンスルホン酸が配位した 3,5-ビス(2-ピリジル)ピラゾール架橋イリジウムー銅二核錯体における分散力補正の効果に関する理論研究

(阪大基礎工[1]・産総研[2]・阪大院基礎工[3]・阪大 CSRN[4]・阪大 QIQB[5]・阪大 RCSEC[6]・阪大 ICS[7]) ○林優太[1]・下山祥弘[2]・洪達超[2]・北河康隆[3,4,5,6]・中野雅由[3,4,5,6,7]
Theoretical study on the effect of dispersion correction in 3,5-bis(2-pyridyl)pyrazole-bridged binuclear iridium-copper complex with p-styrenesulfonate ligand ([1]*Faculty of Engineering Science, Osaka University,* [2]*National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST),* [3]*Graduate School of Engineering Science, Osaka University,* [4]*Center for Spintronics Research Network, Osaka University, Graduate School of Engineering Science, Osaka University,* [5]*Center for Quantum Information and Quantum Biology, Osaka University,* [6]*Reserch Center for Solar Energy Chemistry (RCSEC), Graduate School of Engineering Science, Osaka University,* [7]*Innovative Catalysis Science Division (ICS), OTRI, Osaka University*) ○ Yuta Hayashi,[1] Yoshihiro Shimoyama,[2] Dachao Hong,[2] Yasutaka Kitagawa,[3,4,5,6] Masayoshi Nakano[3,4,5,6,7]

In theoretical geometry optimizations for systems with π-π interactions, the molecular structure changes significantly by the consideration of dispersion force correction, suggesting a strong effect on the estimation of reaction pathways.

In this study, the effect of dispersion force correction for the density functional theory (DFT) calculations is examined on a compound consists of bis(pyridyl)pyrazole (bpp) bridged hetero-dinuclear iridium-copper complex and p-styrenesulfonate ligand (StyreneS). The differences in optimized structures and energies are confirmed by comparing between with/without the dispersion force correction using D3 and D3BJ parameters. Calculated results show that the dispersion force correction considers the π-π interaction between the benzene ring of StyreneS and the bpp ligand, and estimates more appropriate structure for the reaction.
Keywords : density functional theory (DFT) calculation; dispersion force correction

π-π 相互作用の影響が大きい系では、分散力補正の有無によって分子の構造が大きく変わることがあり、反応経路の推定に大きな影響を及ぼす可能性がある[1)]。

本研究では、分散力補正の効果による分子構造の変化を調べるために、p-スチレンスルホン酸（StyreneS）が配位した 3,5-ビス(2-ピリジル)ピラゾール（bpp）によって架橋されたイリジウム-銅ヘテロ二核錯体について、密度汎関数理論（DFT）計算を行った。具体的には、分散力補正なしの場合と、分散力補正として D3 と D3BJ を用いた場合のそれぞれについて、最適化構造やエネルギーの違いを比較した。分散力補正により StyreneS のベンゼン環と bpp 配位子との間のπ-π相互作用が考慮され、より反応に適切な構造が得られることが示された。

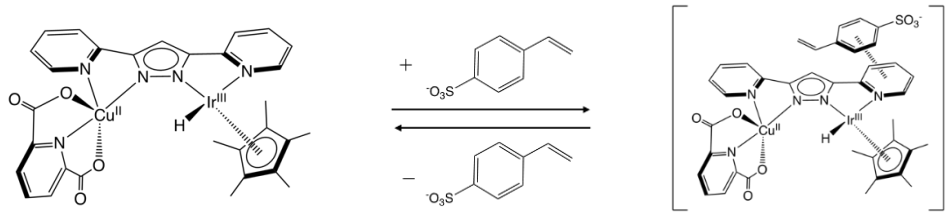

Fig1. 検討したイリジウム-銅二核錯体

1) Y. Shimoyama, Y. Kitagawa, Y. Ohgomori, Y. Kon, D. Hong, *Chem. Sci.* **2021**, *12*, 5796.