

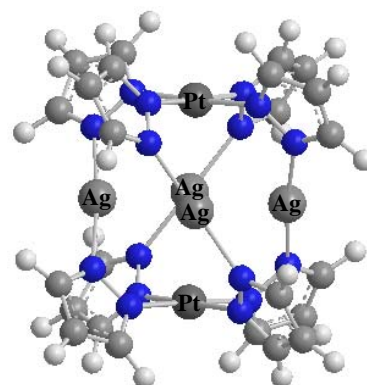
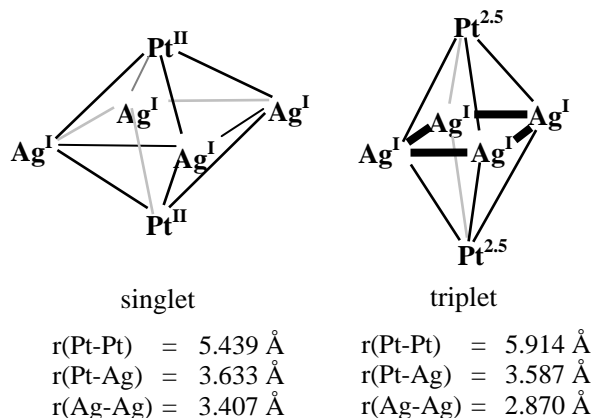
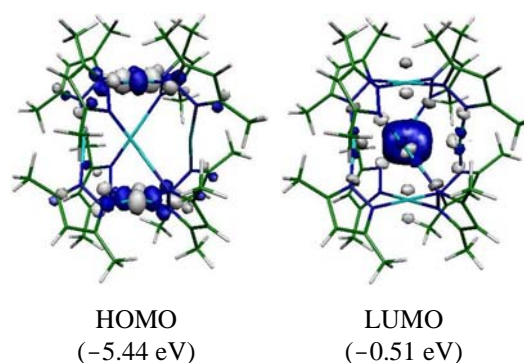
(京大院工) ○中尾 嘉秀、榊 茂好

【序】

ジメチルピラゾラト架橋六核錯体 $[\text{Pt}_2\text{Ag}_4(\text{Me}_2\text{pz})_8]$, $[\text{Pt}_2\text{Cu}_4(\text{Me}_2\text{pz})_8]$, $[\text{Pt}_2\text{H}_4(\text{Me}_2\text{pz})_8]$ ($\text{Me}_2\text{pz} = 3,5\text{-dimethylpyrazolate}$)は固体でも液体中でも強く発光することが分かっている。¹ Scheme 1 に類似錯体である $[\text{Pt}_2\text{Ag}_4(\text{pz})_8]$ を示した。固体中での発光波長は大きくストークスシフトし、それぞれ 497, 625, 556 nm である。金属錯体ではストークスシフトが大きい場合は発光効率が低下する²と考えられていたにもかかわらず、特に $[\text{Pt}_2\text{Ag}_4(\text{Me}_2\text{pz})_8]$ は非常に発光効率が高い。また、Diasらの研究では $[\text{Cu}_3(\text{X}_2\text{pz})_3]$ ($\text{X} = \text{H}, \text{CH}_3, \text{CF}_3$)の発光の大きなストークスシフトが励起三重項状態における金属間相互作用による金属間距離の変化に起因することを明らかにしている。³これらの発光錯体は発光デバイスとしての応用から非常に興味を持たれており、発光機構を明らかにすることは非常に重要である。しかしながら、これらの錯体の発光機構についての詳細はほとんど分かっておらず、理論計算による解明が待たれている。本研究では白金を含んだジメチルピラゾラト架橋六核錯体の電子状態に対して理論計算を行い、発光機構と金属間相互作用の関係を明らかにすることを目的とする。

【計算方法】

金属の内殻電子は Christiansen の有効内殻ポテンシャルに置き換え、基底関数には Pt は(541/5511/211)、Au は(541/551/211)、Ag は(541/541/211)、Cu は(761/6711/411)を用いた。その他の原子には 6-31G を用いた。B3LYP 法を用いて錯体の一重項基底状態と三重項励起状態の安定構造を求め、2つの状態間の垂直遷移エネルギーから発光スペクトルを見積もった。また、吸収スペクトルの計算には TD-B3LYP 法を用いた。一重項と三重項状態の安定構造の内部座標を内分することで、ポテンシャル曲線を作成した。全ての計算は Gaussian 03 を使用した。

Scheme 1. $[\text{Pt}_2\text{Ag}_4(\text{pz})_8]$ Figure 1. Geometrical changes between ground singlet and excited triplet states in $[\text{Pt}_2\text{Ag}_4(\text{Me}_2\text{pz})_8]$ Figure 2. HOMO and LUMO of singlet state in $[\text{Pt}_2\text{Ag}_4(\text{Me}_2\text{pz})_8]$

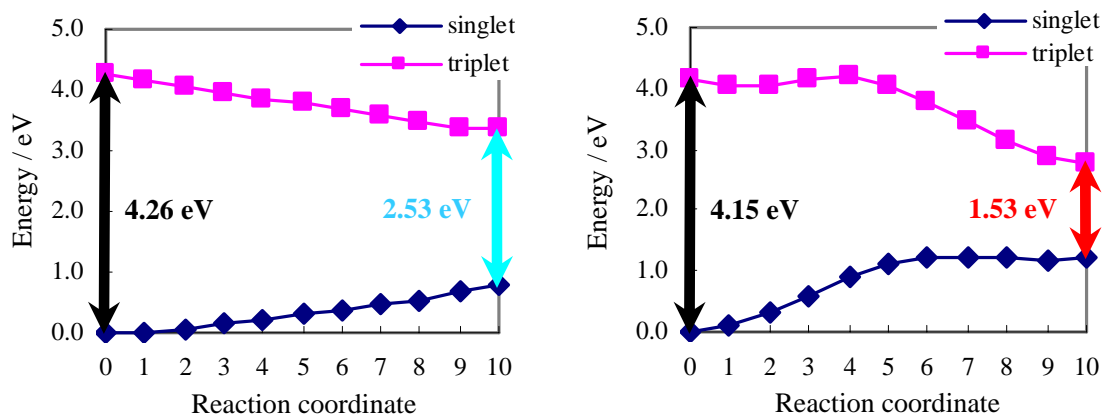


Figure 3. Potential energy curves of singlet ground and triplet excited states between singlet and triplet equilibrium geometries in [Pt₂Ag₄(Me₂pz)₈] and [Pt₂Cu₄(Me₂pz)₈].

【結果と考察】

Figure 1 に [Pt₂Ag₄(Me₂pz)₈] の一重項基底と三重項励起状態の安定構造の金属骨格の結合長を示した。一重項状態では Pt-Pt 間と Ag-Ag 間距離は 5.439 Å と 3.407 Å で、三重項状態では 5.914 Å と 2.870 Å となり、励起状態では大きく構造が変化する。発光エネルギーを垂直励起から計算すると、一重項安定構造では 4.26 eV と非常に大きく、三重項の安定構造では 2.53 eV で CH₂Cl₂ 中の実験値 2.34 eV と非常によく一致した。Figure 2 に一重項基底状態の HOMO と LUMO を示した。HOMO は Pt の d δ 軌道で、LUMO は Pt の 6p 軌道と Ag の 5p 軌道が相互作用して生じた軌道である。三重項励起状態ではこれらの 2 つの軌道にスピンの残り、Ag は 1 価のまま Pt が 2.5 価になる。また、[Pt₂Cu₄(Me₂pz)₈] の発光エネルギーは三重項の安定構造から 1.53 eV と予測され、CH₂Cl₂ 中の実験値 1.51 eV と非常によく一致する。Figure 3 に [Pt₂Ag₄(Me₂pz)₈] と [Pt₂Cu₄(Me₂pz)₈] の基底状態と励起状態の構造を内部座標に対して内分して得られたポテンシャル曲線を示した。[Pt₂Ag₄(Me₂pz)₈] では基底状態から垂直励起した後の励起状態のポテンシャル局面は非常に滑らかで、[Pt₂Cu₄(Me₂pz)₈] では低い障壁が見られる。これは [Pt₂Cu₄(Me₂pz)₈] の三重項励起状態の安定構造では、一つの Cu が 1 価から 2 価に変化し、2 つの Cu-Cu 間距離のみが短くなり、非常に複雑な構造変化をしていることに起因する。他の様々な類似六核錯体 [Pt₂M₄(X₂pz)₈] (M=Au, Ag, Cu, H) (X=H, CH₃) に対しても同様な計算を行ったところ、[Pt₂Ag₄(Me₂pz)₈] と [Pt₂Ag₄(pz)₈] のみが三重項励起状態で滑らかなポテンシャルを有していることが分かった。実験では [Pt₂Ag₄(pz)₈] は発光しないが、[Pt₂Ag₄(Me₂pz)₈] と非常によく似たポテンシャル曲線を有しており、三重項状態の安定構造での垂直励起エネルギーも 2.54 eV と非常に近い。以上の事から、励起状態のポテンシャルの滑らかさは発光効率に重要な影響を与えると考えられる。

[1] Umakoshi, K.; Kojima, T.; Saito, K.; Akatsu, S.; Onishi, M.; Ishizaka, S.; Kitamura, N.; Nakao, Y.; Sakaki, S.; Ozawa, Y. *Inorg. Chem.*, **2008**, *47*, 5033.

[2] Sasaki, Y. *Bull. Jpn. Soc. Coord. Chem.* **2006**, *48*, 50.

[3] Dias, H. V. R.; Diyabalanage, H. V. K.; Eldabaja, M. G.; Elbjeirami, O.; Rawashdeh-Omary, M.; Omary, M. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 7489.