

(京大院工<sup>1</sup>, 京大 iCeMS<sup>1</sup>, 北大院理<sup>3</sup>) ○中尾嘉秀<sup>1</sup>, 山田 裕<sup>1</sup>, 榊 茂好<sup>2</sup>, 伊藤 肇<sup>3</sup>, 澤村正也<sup>3</sup>

### 【序】

量子収率が高いリン光性の金属錯体は、変換効率の高い発光素子への応用が期待され、興味を持たれている。中でも一価の金錯体の発光現象に関しては数多くの興味深い報告例が存在する。例えば、三核金属錯体  $[M_3(R_2pz)_3]$  ( $M = Au$ ;  $R = CH_3, CF_3$ ) では金属-金属間の相互作用に由来する温度や溶媒に依存する発光が報告されている。<sup>1)</sup> 一般に、後周期遷移金属多核錯体では金属-金属間相互作用が発光に関与することがこれまでの理論的な研究により明らかにされている。<sup>2)</sup> 最近、金(I)二核錯体  $[(C_6F_5Au)_2(dicb)]$  ( $dicb = 1,4\text{-diisocyanobenzene}$ ) (Scheme 1) の発光現象に関する興味深い報告がなされた。<sup>3)</sup> この分子は結晶および  $CH_2Cl_2$  溶液中でそれぞれ 415, 418 nm の発光を示し、結晶をスパチュラで擦りつぶすなどの機械的刺激を加えることで、長波長側の 533 nm に発光が変化する非常に珍しいメカノクロミズムを示す。また、類似の単核錯体では短波長側の発光のみ観測され、類似の三核錯体では長波長側の発光のみ観測される。 $C_6F_5$  置換基を持つイソシアニド錯体ではメカノクロミズムは二核錯体のみで起こる現象であることも明らかになっている。メカノクロミズムなどの特殊な発光現象に関する理論計算の報告例は非常に少なく、発光機構の理論的解明は新規錯体の発光を制御・設計する上でも重要である。そこで、本研究では上記の金(I)二核錯体の単量体、およびその二量体、メカノクロミズムが報告されていない単核金(I)錯体の単量体と二量体について金属-金属間相互作用を考慮に入れ、一重項基底状態( $S_0$ )と最低三重項励起状態( $T_1$ )に対して理論計算を行い、単量体及び二量体の構造と、吸収・発光スペクトルとの関連を解明した。



Scheme 1.  $[(C_6F_5Au)_2(dicb)]$  錯体

### 【計算方法】

$S_0$  状態及び  $T_1$  状態の構造最適化と振動解析は B3LYP 法で、吸収スペクトルの検討は TD-B3LYP 法で行った。Au の内殻電子は Christiansen の有効内殻ポテンシャルで置き換え、価電子には (541/551/211)基底を用いた。H, C, N, F には Dunning の cc-pVDZ を基底関数として用いた。B3LYP 法では Au-Au 間の分子間力を再現できないため、MP2 法を用いて Au-Au 間距離に対するポテンシャルエネルギー曲線(PEC)の計算を行い、Au-Au 間の相互作用を評価した。溶液中の吸収・発光エネルギーの計算では Polarizable Continuum Model(PCM)法を用いた。二核錯体の単量体および二量体の発光エネルギー評価には、交換汎関数に長距離補正を取り込んだ LC-BLYP 法も用いた。LC-BLYP 法による計算には GAMESS を用いて、それ以外の計算には Gaussian 03 を用いた。

### 【結果と考察】

金二核錯体の単量体の  $T_1$  状態では Figure 1 に示した  $\pi, \pi^*$  軌道が一電子占有軌道となっており、 $S_0$  状態では上の軌道が LUMO に相当する。リン光は  $\pi^* \rightarrow \pi$  遷移に帰属され、リン光エネルギーは B3LYP 法では 2.37 eV と計算され、短波長側の実験値 2.99 eV に比べて小さくなった。B3LYP 法では大きな  $\pi$  共役

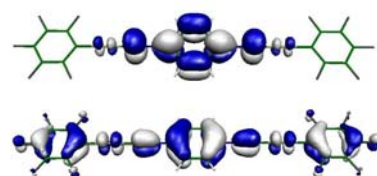


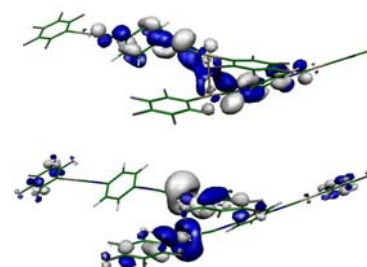
Figure 1. 二核錯体の単量体の  $T_1$  状態の一電子占有軌道

系を含む分子の長距離相関をうまく表すことができないため、長距離補正を組み込んだ LC-BLYP 法を用いて計算を行ったところ、リン光エネルギーは 2.73 eV となり、短波長側の実験値とよく一致した (Table 1)。次に、金二核錯体の二量体の構造とリン

**Table 1.** 二核錯体の単量体および二量体のリン光エネルギー(eV)

	B3LYP	LC-BLYP	Expt
単量体	2.37	2.73	2.99
二量体	2.50	3.18	2.33

光エネルギーの検討を行った。 $S_0$  状態では Au-Au 間距離が 4.752 Å と離れており Au-Au 間に相互作用は存在しないが、H-F 間距離が 2.307, 2.419 Å と短いので、水素結合のみで二量体が安定化している。一方、 $T_1$  状態では Au-Au 間距離が 2.853 Å、H-F 間距離は  $S_0$  状態よりわずかに長く 2.520, 2.918 Å で、Au-Au 間の金属間結合および水素結合により系が安定化していると考えられる。Figure 2 に金二核錯体の単量体の最低励起三重項状態( $T_1$ )の一電子占有軌道を示した。 $T_1$  状態における一電子占有



**Figure 2.** 二核錯体の二量体の  $T_1$  状態の一電子占有軌道

軌道は Au-Au 間の  $5d_{\sigma^*}$  軌道と中心の  $-C_6H_4-NC-Au-$  の  $\pi^*$  軌道であり、 $S_0$  状態では上の軌道が LUMO に相当する。リン光は  $\pi^* \rightarrow 5d_{\sigma^*}$  遷移に帰属され、リン光エネルギーは 2.50 eV となり実験値とよく一致した。つまり、機械的刺激後の長波長側の発光は Au-Au 間の金属間結合に起因することが明らかになった。TD-B3LYP 法で吸収スペクトルを求めると、単量体、二量体ともに 4.0~5.0 eV 付近の吸収は、 $\pi(\text{dicb}) \rightarrow \pi^*(\text{dicb})$ ,  $\pi(C_6F_5) \rightarrow (5d_{\pi}-\pi)^*(-Au-C-N-)$  遷移に帰属された。また、2.5~3.0 eV 付近の吸収は  $\pi(C_6F_5) \rightarrow \pi^*(\text{dicb})$  の CT 遷移に帰属された。4.0~5.0 eV 付近の吸収は実験値によく一致したが、単量体で計算された 2.63 eV 付近の吸収は実験では報告されていない。この理由を解明するために、結晶中の構造を用いて TD-B3LYP 法により吸収スペクトルの解明を行った。結晶中では隣接する Au-Au 間距離は 5.190 Å と離れており Au-Au 間の相互作用は存在せず、 $C_6F_5$  環と dicb のベンゼン環の成す角が 52.1 度とねじれた構造をとっている。結晶構造と同様に 45 度ねじれた構造に対して構造最適化を行って、TD-B3LYP 法で吸収スペクトルを計算すると、分子全体の  $\pi$  共役性が減少し、 $\pi(C_6F_5) \rightarrow \pi^*(\text{dicb})$  の CT 遷移が弱くなることを確認した。45 度ねじれた構造における 2.5~3.0 eV 付近のピークの振動子強度は単量体に比べて小さいことから、実験ではこの吸収スペクトルが得られなかったと考えられる。また、 $CH_2Cl_2$  溶液中の発光スペクトルは結晶でのスペクトルと非常に良く似ており、発光は短波長側のみ観測されている。気相中での最適構造を用いて PCM 法を用いて溶液中の発光スペクトルについて検討を行った。 $T_1$  状態の一電子占有軌道は主に錯体中心の  $C_6H_4$  の  $\pi$ ,  $\pi^*$  軌道であった。リン光は  $\pi^* \rightarrow \pi$  遷移に帰属され、リン光エネルギーは 2.44 eV で実験値とおおむね一致した。基底状態では、単量体に比べて二量体の方が 18.8 kcal/mol 不安定となり、溶液中では単量体の方が二量体に比べて安定である。従って、溶液中では二量化が起こらず結晶中と同じ発光スペクトルが与えられることが明らかになった。単核錯体についての詳細については当日報告する。

- [1] Omary, M. A.; Rawashdeh-Omary, M. A.; Gonser, M. W. A.; Elbjairami, O.; Grimes, T.; Cundari, T. R.; Diyabalanage, H. V. K.; Gamage, C. S. P.; Dias, H. V. R. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 8200.
- [2] Saito, K.; Nakao, Y.; Sakaki, S. *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 4329.
- [3] Ito, H.; Saito, T.; Oshima, N.; Kitamura, N.; Ishizaka, S.; Hinatsu, Y.; Wakeshima, M.; Kato, M.; Tsuge, K.; Sawamura, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 10044.