

4P019

強発光性シクロメタレート白金(II)錯体の光物理過程に関する理論的研究

(阪大院理) ○片岡 祐介, 北河 康隆, 齋藤 徹, 安田 奈都美, 松井 亨,
川上 貴資, 山中 秀介, 奥村 光隆

【序】三座シクロメタレート白金(II)錯体は、室温で高い発光量子収率(Φ_{pho})を示す事で知られている。一般的に、それらの錯体は Fig.1 に示す C^*N^*N 型と N^*C^*N 型の 2 つの型が広く研究されており、 N^*C^*N 型($\Phi_{\text{pho}} = \sim 60\%$)は C^*N^*N 型($\Phi_{\text{pho}} = \sim 15\%$)よりも効率良く発光する事で知られていた。¹⁾²⁾ 一方で最近、Ravindranathan と Huo のグループは、 C^*N^*N 型錯体の類似構造である C^*N^*N 型錯体 $[Pt(C^*N^*N)L]$ (Fig.2 を参照; $C^*N^*N = N(6\text{-phenylpyridin-2-yl})-N(\text{pyridine-2-yl})\text{aniline}$)の合成に成功し、それらの錯体が独特な発光特性を示す事を報告している。³⁾ C^*N^*N 型錯体の興味深い点は、単座配位子 L ($-CC-C_6H_5$, Cl , $-CC-C_6H_{11}$)の違いにより極端に異なった Φ_{pho} 値を示す事であり、アセチリド系配位子を持つ Complex 1, 3, 5 は、 $\Phi_{\text{pho}} = 56, 47, 22\%$ の高い発光収率を示すのに対し、 Cl を配位子に持つ complex 2, 4 は室温では発光しない($\Phi_{\text{pho}} = 0\%$)事が挙げられる。この発光特性の違いは、未だ解明されておらず、今後の C^*N^*N 型錯体の発展の為には、早期に調査の必要があると考えられる。そこで本研究では、 C^*N^*N 型錯体の光学特性に関して DFT/TD-DFT 計算を行い、 $[Pt(C^*N^*N)L]$ 錯体の異質な発光特性が表れる原因の解明を目指した。

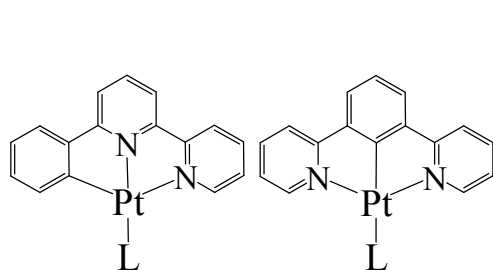
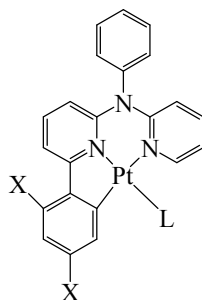


Fig.1. C^*N^*N 型と N^*C^*N 型錯体の基本構造



X = H, L = $CC-C_6H_5$; Complex 1
X = H, L = Cl; Complex 2
X = H, L = $CC-C_6H_{11}$; Complex 3
X = F, L = $CC-C_6H_5$; Complex 4
X = F, L = Cl; Complex 5

Fig. 2 $[Pt(C^*N^*N)L]$ 錯体の構造

【計算手法】汎関数には PBE1PBE 法を使用し、基底関数には LANL2DZ(Pt) / 6-31+G*(other atoms)を用いて計算を行った。溶媒効果は、SCRF 法 (PCM, solvent = CH_2Cl_2)を採用した。基底状態(S_0)と最安定三重項励起状態(T_1)の各電子状態に対しては構造最適化を行い、最安定構造である事を振動計算で確認した。最安定励起一重項状態(S_1)の構造最適化には、TD-DFT の energy gradient を使用した。また、各スピン状態におけるエネルギー値を基に Energy diagram を作成し、構造緩和と再配置エネルギー(λ_{1e} , λ_{2e} , λ_{1g})を算出した。(Fig. 3 を参照) スピン許容 $S_0 \rightarrow S_n$ 遷移およびスピン禁制 $S_0 \rightarrow T_n$ 遷移は TD-DFT 法を使用して算出し、燐光

の発光エネルギーは T_1 - S_0 の Total Energy の差異から見積もった (Δ SCF 法)。更には、スピン軌道相互作用 (SOC) を加味した計算から、ゼロ磁場分裂パラメーター (ΔE) と輻射速度定数 (k_r) や発光寿命 (τ) などの発光パラメーターの算出を行った。³⁾ 本計算で得られた結果を、 $C^{\wedge}N^{\wedge}N$ 型と $N^{\wedge}C^{\wedge}N$ 型錯体の同様の計算結果と比較することで、 $C^{\wedge}N^{\wedge}N$ 型の計算結果の妥当性について考察した。これらの計算は、Gaussian 09 (G09) program と Dalton code (version 2.0) を使用して行った。

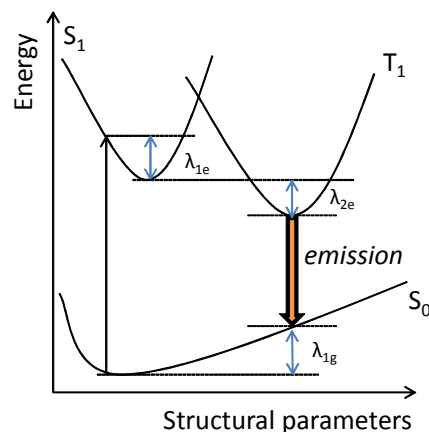


Fig. 3. Standard energy diagram

【結果と考察】 S_0 基底状態における各錯体の最適化構造は、実験値 (X 線構造) と良く一致した構造を取り、また、それらの錯体の 1 光子吸収スペクトルの極大波長の値は、実験値と 10nm 以内の誤差で良く一致する事も確認できた。最も長波長側に位置する $S_0 \rightarrow S_1$ への遷移 (約 370 nm に位置する) は、5 つの錯体共に、HOMO (Pt-L moiety) \rightarrow LUMO ($C^{\wedge}N^{\wedge}N$ moiety) に相当する 1 mixed-metal-ligand to ligand charge transfer (1 mML-LCT) として特定できた。(例. Fig. 4.) $S_1 \rightarrow T_1$ の項間交差に関しては、Complex 1, 3, 5 の λ_{2e} が complex 2, 4 のそれらよりも比較的小さな値を取る事から、Complex 1, 3, 5 の方が比較的高速に進行すると考えられる。また、構造緩和に関しては、 $S_0 \rightarrow S_1$, $S_1 \rightarrow T_1$, $T_1 \rightarrow S_0$ の全ての状態変化において、単座配位子 L の *trans*-位置に存在する pyridyl 基の結合長が他の phenyl 環よりも大きく変化する事が確認できている。pyridyl 基の構造緩和の程度としては、complex 2, 4 が complex 1, 3, 5 よりも大きく変化しており、実験で報告されている Φ_{pho} 値の順序と概ね一致している。また、これらの構造変化と Φ_{pho} 値の関係は過去に報告されている $N^{\wedge}C^{\wedge}N$ 型と $C^{\wedge}N^{\wedge}N$ 型のそれらの傾向とも一致した。⁴⁾ 他の計算結果の詳細に関しては、当日に発表を行う。

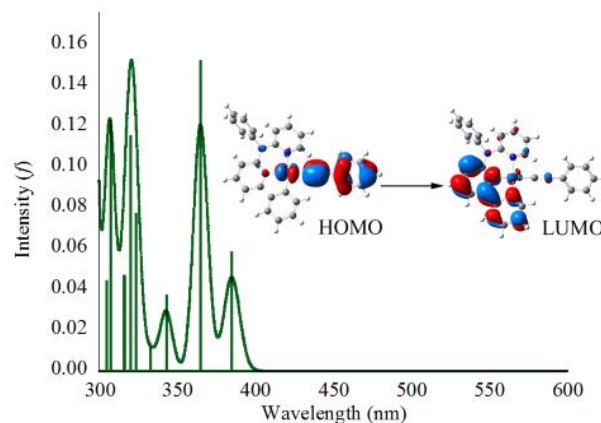


Fig. 4. Simulated absorption spectrum of complex 1

Reference

- 1). Y. Chen, et. al. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2009, **48**, 9903.
- 2). D. Ravindranathan, et al. *Inorg. Chem.* 2010, **49**, 8922.
- 3). E. Jansson, B. Minaev, S. Schrader, H. Agren, *Chem. Phys.*, 2007, **333**, 157.
- 4). L. L. Shi, et al. *Theor. Chem. Acc.* 2009, **124**, 29-36.