

1P112 希土類錯体の有機ジラジカル配位子の 光吸収特性に関する理論研究

(¹ 阪大院基礎工・² 阪市大院理・³ 青山学院大理工)

○ 中村亮太¹・重田育照¹・奥野克樹¹・岸亮平¹・鈴木修一²・小寄正敏²・岡田恵次²・
長谷川美貴³・中野雅由¹

Theoretical study on the absorption properties of organic diradical ligands
in rare earth complexes

(Graduated School of Engineering Science, Osaka University・Graduate School of Science,
Osaka City University・College of Science and Engineering, Aoyama Gakuin University)

Ryota Nakamura, Yasuteru Shigeta, Katsuki Okuno, Ryohei Kishi, Shuichi Suzuki,

Masatoshi Kozaki, Keiji Okada, Miki Hasegawa, Masayoshi Nakano

【序】 希土類錯体は磁性、誘電性、光特性、触媒といった特性を多重に、かつ同時に発現させられることが知られており、材料として多くの例が実用化されている。中でも本研究では光特性に着目する。この発光過程は、励起した有機配位子からのエネルギー移動を介して希土類原子が特異的な光を放出するもので、その強度や吸収波長の制御のためには有機配位子の励起状態を詳細に検討することが肝要である。近年、鈴木らにより、2つの相違なニトロキシド基を同一分子内の炭素に直接置換したジラジカル分子の合成法が確立された[1]。一方、長谷川らは、3つのニトロキシド系ジラジカル分子IN-IN, IN-NO, NN-NO (IN:イミノニトロキシド、NO:ニトロキシド、NN:ニトロニルニトロキシド)がEuやTbなどの共存下で希土類イオン特有の発光を示すことを確認しており[2]、本化合物の光特性が注目されている。本研究ではこれら有機ジラジカル配位子について、実験データのスペクトルピークを帰属し、溶液中での吸収特性と構造の相関を理論的に明らかにすることを目的とした。

【対象分子・計算手法】 本研究で対象とする分子である3つのジラジカル分子IN-IN, IN-NO, NN-NOを図1に示す。それぞれの分子の構造最適化は、密度汎関数法 (B3LYP/6-311G(2d,2p)) により、複数の初期構造を用いて行った。その過程でIN-IN, IN-NOは2つ、NN-NOは1つの構造に収束した。IN-IN, IN-NOの2つの異なる安定構造をそれぞれ図2に示す。次に時間依存密度汎関数法 (TD-B3LYP/6-311G(2d,2p)) を用いて各構造の励起エネルギー計算を行った。ここで、実験のUV-Visスペクトルはアセトニトリル溶媒中で測定されていることから、分極誘電体モデル (IEFPCM法) を用いて溶媒効果を考慮した。全ての計算において、Gaussian09を用いた。

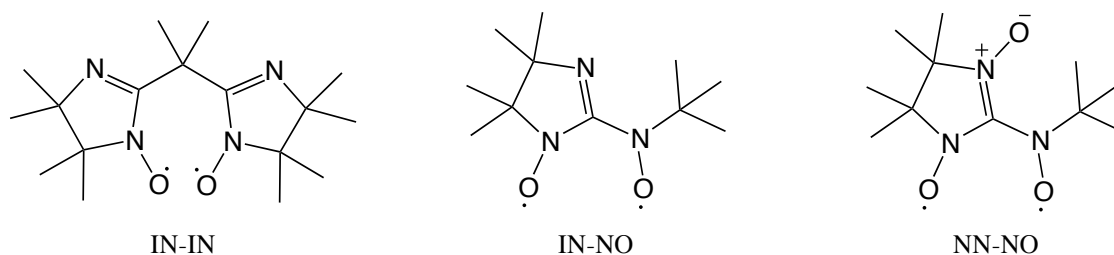


図1.対象分子系

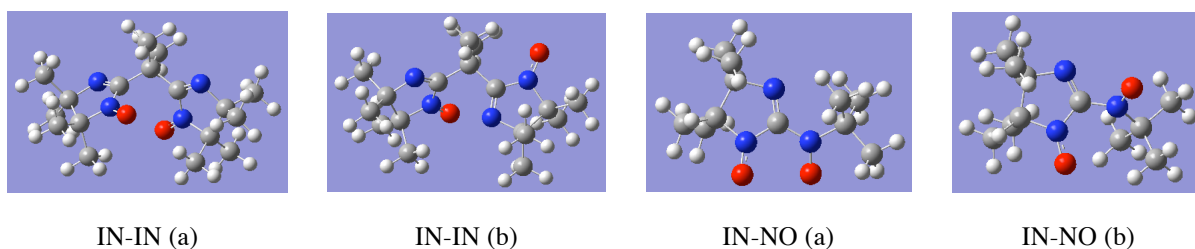


図2. IN-IN, IN-NOの安定構造 (灰:炭素、白:水素、赤:酸素、青:窒素)

【結果】構造最適化の結果、アセトニトリル溶液中においてIN-INは (a)の構造の一重項状態が最も安定であった。一方 (b)の構造では三重項状態が基底状態で、そのエネルギー差は2.2 kcal/molであった。また、(a), (b)の構造におけるSTギャップ($E_S - E_T$)はそれぞれ-0.13 kcal/mol, +0.013 kcal/molと非常に小さく、室温では構造異性体の異なるスピン状態が混合していると推測される。図3にTDDFT法により求めた吸収スペクトルを示す。どちらの構造異性体も一重項では270 nm、三重項では250 nm付近に大きなピークが存在することから、実験で観測される261 nmのピークは一重項と三重項が混合したものであると考えられる。一方、実験では380 nm付近に2番目に大きなピークが見られるが、これは計算で得られた(a)の三重項の354 nm付近のピークが対応しているものと考えられ、吸収波長を若干過小評価している。複数の構造とスピン状態を考慮にいれた300 Kにおけるスペクトルの統計平均は2つのピークをとることから、IN-INは熱平衡状態においてスピン状態が混在した系であることが判明した。

IN-NOについても同様の解析を行ったところ、(a)の構造の三重項状態が最安定で、(b)の基底三重項状態とのエネルギー差は1.62 kcal/molであった。各構造のSTギャップ($E_S - E_T$)は (a), (b)それぞれ1.56 kcal/mol, 0.94 kcal/molであった。300 Kにおいて最安定構造の三重項状態の寄与が91.3%を占める結果となった。IN-NOでも長波長側の吸収スペクトルが過小評価されており、どちらの系に関してもより詳細な検討が必要であると考えられる。またNN-NOは、空気中では極めて安定であるがアセトニトリル溶液中では不安定であり分解することが実験において確認されている。計算では三重項状態が最安定で、STギャップは15.2 kcal/molであったが、結晶構造で得られた実験値は1.55 kcal/molと小さく、この過大評価については状態の違いも考慮に入れて更なる検討が必要と考えられる。計算でのSTギャップを用いると、300 Kでの三重項状態の寄与は100%となり、その長波長側の吸収スペクトルの過小評価を除いて、分解前の吸収スペクトル (図中15/min) と定性的に一致している。

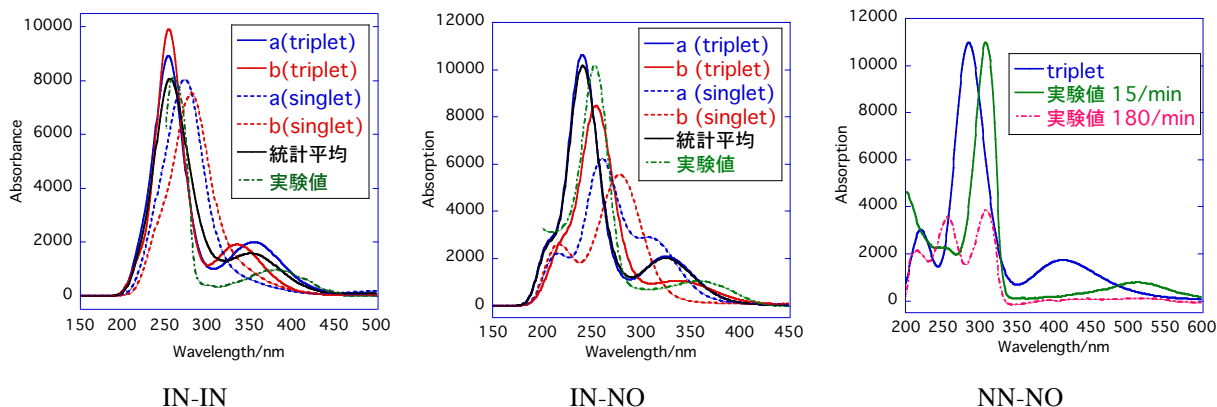


図3. 時間依存密度汎関数法による各分子の吸収スペクトル

【参考文献】 [1] S. Suzuki *et al.*, *Chem. Lett.* **2011**, 40, 22-24. [2] 福嶋他、第93回日本化学会、1B5-12