

2P109 白金錯体における燐光過程の理論的再検討

Reexamination on phosphorescent processes in platinum complexes

○小関 史朗^{1,2}, 麻田 俊雄^{1,2}, 松下 武司^{2,3}

¹ 阪府大院理・²RIMED・³JNC Co.

shiro@c.s.osakafu-u.ac.jp

【序】

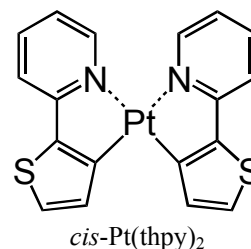
液晶ディスプレイに代わる次世代ディスプレイとして注目を集めてきた有機 EL ディスプレイは、価格、寿命および効率の問題により期待されたほど普及していない。今後の普及のためには、その技術開発に何らかの大きな変革が必要とされている。本研究シリーズでは、燐光を発する白金およびイリジウム錯体に着目し、燐光波長への配位子の効果および配位子への置換基導入の効果を理論的に研究し、変革をもたらす新規発光材料のアイデアを探索する。イリジウム錯体に関する一連の計算結果は既に報告した(文献1)。本報告では、白金錯体に関する考察の結果を報告する。

【計算方法】

前報告まで、基底状態および最低三重項状態の幾何学的構造を密度汎関数法(B3LYP/SBKJC+p)により最適化したものを用いた。しかしながら、白金錯体については実験結果と必ずしも一致しない結果が得られた。それゆえ、本報告では、白金以外の元素に対して全電子基底関数系(cc-pVDZ)を用いた混合基底関数系を用いて最適化構造および引き続く数値計算を実行した。スピン軌道相互作用行列要素の計算には、平均化MCSCF法により得られた分子軌道から構築したSecond-order configuration interaction(SOCI)波動関数を用いてスピン混合状態を得た。なお、白金元素にはRECP基底関数を用いたため、スピン軌道相互作用の見積もりにはBreit-Pauli Hamiltonianの一電子近似を用いた。これらの電子状態間の遷移モーメントを計算することにより、燐光スペクトルの波長と強度を予測した。すべての計算は量子化学計算プログラムGAMESS(文献2)を用いて実行した。

【結果と考察】

親分子Pt(thpy)₂およびその同族体Pd(thpy)₂に関する燐光過程の理論研究については既に報告した(文献3)。その結果をもとに、1) acac 配位子の効果、2) acac 配位子へのMeO基導入の効果、3) thpy 配位子へのベンゼン環導入の効果および4) ppy 配位子導入の効果について研究を行ってきた(文献4)。これまでのところ、イリジウム錯体の研究(文献1)に比べると、白金錯体に関する観測結果を理論的に解釈することには必ずしも成功していない(文献4)。今までは、最低三重項状態に対して(u)DFT(B3LYP/SBKJC+p)最適化構造を用いて燐光過程の解釈を行ってきたが、2つの配位子間のπ共役の効果を十分表現できていないために、奇妙な結果を与えることが明らかになった。そこで、配位子上のπ軌道をより信頼度の高いレベルで求めるために、Dunningらのcc-pVDZ基底を用いることにした。



●親分子：*cis*-Pt(thpy)₂における発光ピーク波長は、C₂対称構造を保持した場合、568 nmと予測された。対応する遷移は、よく知られているように配位子のπ*軌道から白金元素のd軌道へのMLCTであり、燐光過程である。このときの初期状態(三重項状

態) は 3A 状態であり, この状態は擬 Jahn-Teller 効果により対称性を失い 4 kcal/mol ほど安定化する. その結果, 発光ピーク波長は 605 nm と 618 nm に予測され, 実験結果(582 nm)よりも長い結果が得られた. 一方, *trans*-Pt(thpy)₂における最低三重項状態は 3B と予測され, この状態は対称性の低下を起こさない. この状態からの発光ピーク波長は 900 nm 程度と予測され, OLED としては不適切であることが裏付けられた.

●acac 配位子の効果: 塗布に適した材料を開発するために, ひとつの thpy 配位子を acac 配位子で置き換える試みが成されている. 本計算では, thpyPt(acac)における発光ピーク波長は, 545 nm と 560 nm と予測された. thpy 配位子間の共役が失われた分, 青色にシフトしたと解釈できる. acac 配位子の π^* 軌道は, thpy 配位子の π^* 軌道に比べてエネルギー的に高いため, 発光にはほとんど関与しない. 実際の合成では, acac 配位子そのものではなく, BuO 基を導入した bdbp 配位子が用いられる. 我々は, これをモデル化した bpp 基, bmp 基および bdmp 基の効果を検証した. 特に, BuO 基の代わりに用いた MeO 基を導入する位置の影響に着目した. 計算結果は, MeO 基の導入およびその位置は発光のピーク波長にはほとんど影響を及ぼさないことが明らかになった.

●thpy 配位子へのベンゼン環導入: 白金錯体は主に赤色系の材料に用いられる. 発光を赤色シフトさせる手段としては thpy 配位子にベンゼン環を導入することにより, π^* 軌道をエネルギー的に低下させる. 本研究では, ベンゼン環を導入するのに最も効果的な位置を特定した. 詳細は当日報告する.

●ppy 配位子: 主に青色発光材料として用いられているイリジウム錯体では, 主に ppy 配位子が用いられている. thpy 配位子に比べて置換基を導入することができる位置が多く, 材料の多様性が得られることが利点である. 一方, 白金錯体への ppy 配位子の導入はあまり例がない. 本研究では, その理由を探るとともに, ppy 配位子を導入することで得られる発光のピーク波長の変化を予測した. これらの結果は現在論文にまとめており, 詳細は当日報告する.

【参考文献】

1. (a) T. Matsushita, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2007**, *111*, 6897. (b) S. Koseki, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2013**, *117*, 5314-5327.
2. GAMESS program codes. M. W. Schmidt, et al. *J. Comp. Chem.* **1993**, *14*, 1347-1363.
3. T. Matsushita, et al. *J. Phys. Chem. A*, **2006**, *110*, 13295.
4. (a) 日本化学会年会 (1PC-018(2010), 2PC-168(2011), 2PC-169(2011)). (b) 分子科学討論会 (3P137(2009), 1P117(2010), 3P111(2010), 2P111(2011), 4P109(2011), 1P102(2012)). (c) 理論化学討論会要旨 (1P29(2009), 1P18(2011), 1P30(2011), 2P24(2012), 2P09(2013)).