

2P100

金錯体の光スペクトルの理論的研究

(大阪大学) ○小國 敦、山中秀介、林 祥生、北河康隆、川上貴資、
今野 巧、 奥村光隆

Theoretical study of the optical properties of Au complexes.

(Osaka Univ.) ○Atsushi Oguni, Shusuke Yamanaka, Sachio Hayashi, Yasutaka Kitagawa, Takashi Kawakami, Takumi Konno, Mitsutaka Okumura

【序】

通常、金クラスターは特にそのナノサイズのものでその触媒能が注目され、バルクと全く違った物性を発現をする事が知られているが、その構造制御および、構造—機能相関の解明が求められている。ここ数年、小西らのグループにより、多座配位子であるジフォスフィン配位子を用いて $[\text{Au}_8(\text{dppp})_4]^{2+}$, $[\text{Au}_8(\text{dppp})_4 \text{Cl}_2]^{2+}$, $[\text{Au}_{11}(\text{dppe})_6]^{3+}$, $[\text{Au}_{13}(\text{dppe})_5 \text{Cl}_2]^{3+}$ 等、新たな金クラスター構造を有する多核錯体が合成され、その可視光領域での発光スペクトル挙動が注目されている[1,2]。一方、今野グループでも金2核錯体で配位子数やそのカウンターイオンを変える事による発光挙動の変化を解析し、特に金錯体 $[\text{Au}_2\text{dppm}_2]^{2+}\text{X}^{2-}$, $[\text{Au}_2\text{dppm}_3]^{2+}\text{X}^{2-}$ ($\text{X}=(\text{ClO}_4)^-$, Cl^-)その配位子の数や対イオンの種類によってスペクトル(特に発光スペクトル)挙動が変化する事を実験的に明らかにしている[3]。本研究では、金錯体 $[\text{Au}_2\text{dppm}_2]^{2+}\text{X}^{2-}$, $[\text{Au}_2\text{dppm}_3]^{2+}\text{X}^{2-}$ を中心に、金錯体の発光の機構の解析を量子化学計算に基づき行った。

【結果と考察】

$[\text{Au}_2\text{dppm}_2]^{2+}$ の主要な結果を示す。我々の知る限り、金錯体の発光スペクトルの体系的なab initio計算は、なされていない為、B3LYP汎関数を用いて基底関数依存性からチェックした。同じジフォスフィン系配位子を用いても金8核錯体の場合は比較的基底関数存を削減しても数値的に安定であったが、この系では、AuにLANL2DZを採用したり、配位リン原子の分極関数を削減すると励起状態の構造最適化により錯体が壊れるなどの不安定性を見せた。Table 1には安定な励起状態安定化構造を得た基底関数のクラスと、その励起状態の情報をリストした。いずれも励起モードの主たる寄与はHOMO-LUMO間からのそれで、ただ励起スペクトル(蛍光)は全般的に実験値

(570nm)と比べかなりブルーシフトしている。table1の結果から(*)の基底関数を選びさらに3重項最適化構造とその構造の1重項との差から燐光を評価した。しかしそのスペクトルは3.23eV(383nm)でわずかに実験に近いが差は未だ大きい。

Basis Au/P/C&H	Fluorescence/eV (nm)	Excitation mode (*2)	Oscillator Strength	RMSD from X-ray structure(Å)
LANL08(f)/6-311++G**/6-311++G**	3.3316 (372.14)	220→221 0.68129	0.1440	0.598
LANL08(f)/6-311++G**/6-311G**	3.3500 (370.10)	220→221 0.68238	0.1507	0.589
(*)LANL08(f)/6-311++G**/6-311G	3.3756 (367.30nm)	220→221 0.68116	0.1467	0.593
LANL08(f)/6-311G**/6-311G	3,3801 (366.81nm)	220→221 0.68180	0.1522	0.619
LANL08(f)/6-31++G**/6-31++G**	3.3297 (372.36nm)	220→221 0.68172	0.1422	0.594
LANL08(f)/6-31++G**/6-31G**	3.1811 (389.76nm)	220→221 0.69507	0.0866	0.729
LANL08(f)/6-31++G**/6-31G	3.2713 (379nm)	220→221 0.69109	0.1062	0.689
LANL08(f)/6-31G**/6-31G	3.3441 (370.64nm)	220→221 0.68435	0.1303	0.646
LANL08/6-31++G**/6-31++G**	3.3291 (372.42nm)	220->221 0.68445	0.1488	0.598
LANL08/6-31++G**/6-31G**	2.4401 (508.11)	220→221 0.70441	0.0295	1.349
LANL08/6-31++G**/6-31G	2.4642 (503.15)	220→221 0.70441	0.0305	1.302
LANL08/6-31G**/6-31G	2.4804 (499.85nm)	220→221 0.70413	0.0323	1.169

汎関数依存性、他の分子、実験との比較など詳細は当日発表する。

【参考文献】

- [1] Y. Kanei, Y. Shichibu, K. Konishi, *Angew. Chem. Int. Ed.* 50 (2011) 7442.
- [2] N. Kobayashi, et al. *J. Am. Chem. Soc.* 135 (2013) 16078.
- [3] N. Yoshinari et al. to be published.
- [4] Sachio Hayashi et al. *Chem. Lett.* 43 (2014) 880.

【謝辞】

金錯体の初期構造は、大阪大学理学研究科今野研究室の吉成信人博士、井川高輔修士らにご提供いただきました結晶構造のそれを使用させていただきました。また両名には本研究上重要なご助言をいただきました。ここに感謝致します。