3P106

ジピリジルベンゼン非対称配位子を有する Pt(II)錯体の励起状態多量体形成に関する量子化学的考察

（お茶大院人間文化創成科学）　◯田中美恵，森寛敏

Quantum chemical study on excited oligomer formation of Pt(II) complexes with an asymmetric dipyridylbenzene type ligand

(Ochanomizu Univ.)　◯Mie Tanaka, Hirotoshi Mori

【序論】単量体発光に加えスタッキング相互作用等により生成する会合体からの発光も示す平面 Pt(II)錯体は、駆動耐久性をもつ高効率白色照明材料として応用が期待される。会合体発光を示す Pt(II) 錯体は幾つか報告されているが、励起状態構造の直接観測が困難であるため、どのような錯体において会合体からの発光がされ得るのか、明確な分子設計指針は得られていない。Pt(II) 錯体に特有な分子間相互作用を利用した新奇発光材料の開発には、発光挙動を司る励起状態の錯体電子構造と分子間相互作用の解明が必要である。

最近、茅野らは、ジピリジルベンゼン非対称配位子を有する発光性 Pt(II) 錯体（図１）について、発光スペクトルの濃度依存性を観測することにより、アニオン性配位子が Cl の場合（錯体 **1**）はエキシマーが生成すること、アニオン性配位子が CN の場合（錯体 **2**）はエキシマーのみならず更なる励起状態多量体が生成する可能性があることを議論している [1]。本研究では、錯体 **1,2** の励起状態多量体の構造最適化を密度汎関数計算により行い、光化学に関わる電子状態と会合体構造を考察した。

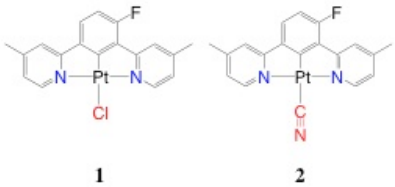

図 1：会合体発光を示す Pt(II)錯体 **1,2** [1]

【計算】密度汎関数法(DFT)およびスピン軌道相互作用を考慮した時間依存密度汎関数法により、錯体 **1,2** の S_0,S_1,T_1 状態について構造最適化および励起状態解析を行った。汎関数には LC-BLYP および BHandHLYP、基底関数には SDD(Pt)+6-31G*(others) および D(T)ZP-ZORA を用いた。溶媒効果（クロロホルム）は PCM で考慮した。

【結果と考察】まず錯体 **1,2** 単量体の構造最適化・励起スペクトル解析を行った。吸収/発光スペクトル等の性質は錯体 **1,2** 間で大きな違いは見られなかった。また、スピン軌道相互作用を考慮した時間依存密度汎関数計算により、錯体 **1,2** ともに発光の描像に変化を与える程大きなスピン軌道相互作用の影響はないことを確認した。

錯体 **1,2** で顕著な違いが見られたのは LUMO の性質であった。どちらの錯体も LUMO は三座配位子のπ軌道と Pt の 5p 軌道が混成した軌道なのだが、Pt の 5p 軌道の広がりが錯体 **1** より **2** で大きいことがわかった（図２）。

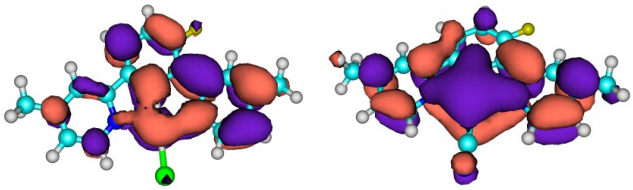

図２：錯体 **1,2** の LUMO
（左）錯体 **1**（右）錯体 **2**

続いて、二量体の T_1 状態（エキシマー）の構造最適化を行った。その結果、錯体 **1,2** ともにエキシマーが形成されるということを、エキシマー結合エネルギー（ $E_{excimer\ formation} = \{E(S_0) + E(T_1)\} - E(T_1\ excimer)$）が正の大きさを持つということ、またスピンが２錯体に非局在化することという２つの観点から理論的に証明することが出来た。エキシマー形成に関わる軌道は、錯体 **1,2** ともに単量体の LUMO で広がっている Pt の 5p 軌道が相互作用して生じた 2 錯体間にまたがる結合性軌道だと判明した（図３）。錯体 **2** では錯体 **1** よりもわずかにエキシマー形成エネルギーが大きかった（錯体 1：18.8kcal/mol、錯体 **2**：20.0kcal/mol）。これは錯体 **1** よりも錯体 **2** の方が単量体の LUMO の Pt(5p)軌道がより広がっており、そのためにエキシマー形成に関わる結合性軌道の広がりが大きく、その軌道に電子が入ったことによる安定化も大きいからだと考えられる。

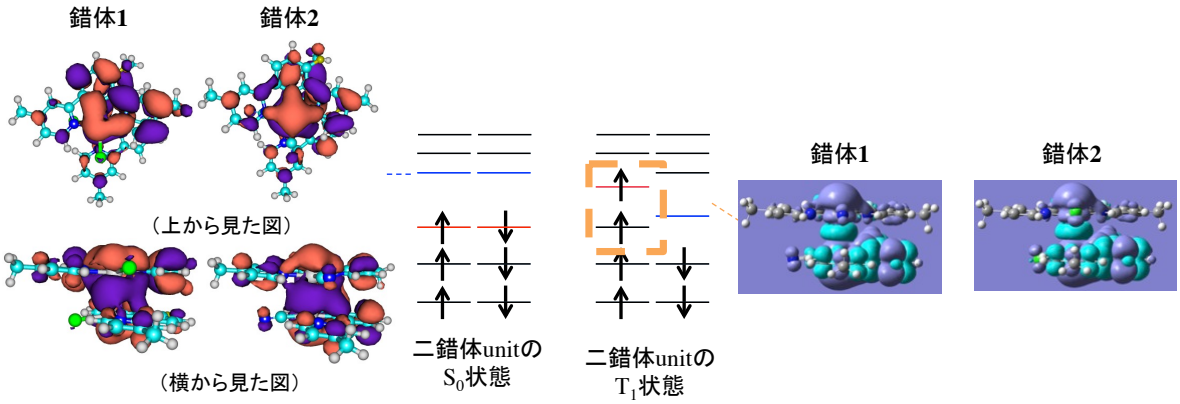

図３：錯体 **1,2** のエキシマー発光に関わる模式的分子軌道ダイアグラムと
分子軌道図(LUMO)（左）・スピン密度図（右）

エキシマーの計算に続いて現在は、励起状態三量体の構造最適化計算を 6 種の初期構造を用いて実施している。どういった軌道間の相互作用により、励起状態多量体が形成されるのか、また錯体 **2** でのみ励起状態多量体が形成される理由は何かについて現在解析中である。詳細は当日報告する。

【参考文献】[1] 茅野ら，第６３回錯体化学討論会，2Ba-03，2013 年