

QM/MM 法による金(I)-イソシアニド錯体の吸収・発光に対する結晶効果の研究

(京大福井謙一研究セ) ○青野 信治、榊 茂好*

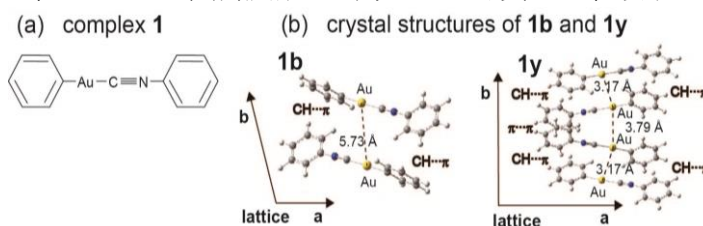
QM/MM study of gold(I)-isocyanide complex:

Influence of molecular crystal on absorption and emission spectra

(FIFC, Kyoto Univ.) ○Shinji Aono and Shigeyoshi Sakaki*

【序】 金(I)-イソシアニド錯体は複数の単結晶構造を持ち、熱や光照射でなく機械的刺激によって相転移を起こし、各々の単結晶構造で異なる発光色を示す事から分子科学的にも、また材料化学的にも興味深い系である。phenyl(phenyl-isocyanide) Gold(I)錯体 **1** は、溶媒中から高速で結晶化させると単結晶構造 **1b** が、ゆっくり結晶化させると単結晶構造 **1y** が生成する事が実験的に報告されている (Scheme 1) ¹。 **1b** では最小単位格子が2個の分子から構成されているのに対し、**1y** では16個の分子 (Scheme 1bにおいてc軸方向に更に3層存在) から構成されている。特に **1b** では PhNC 基と Ph 基の平面角 τ が 70 度ほど捻じれた単量体から構成されるのに対し、**1y** では PhNC 基と Ph 基がほぼ並行な単量体から構成されている。また **1b** では隣り合う分子間の Au-Au 距離は 4.7~5.7Å と長く、PhNC 基と Ph 基は CH- π 相互作用しているのに対し、**1y** では隣り合う分子間の Au-Au 距離は 3.2~3.7Å と短く、PhNC 基と Ph 基の CH- π 相互作用に加えて、PhNC 基の π - π 相互作用も存在している。

吸収・発光スペクトルのピーク位置は、これらの単結晶構造の間で大きく異なり、吸収スペクトルにおいて **1y** は **1b** よりも 1.0 eV、発光スペクトルにおいて **1y** は **1b** よりも 0.3 eV 以上低エネルギー側へのシフトが観測されている ¹。本研究では、QM/MM 法で結晶効果を考慮し、気相、溶液、結晶中での比較・検討を行い、この原因の究明を試みた。



Scheme 1: 金(I)-イソシアニド錯体の構造

【方法】 構造最適化には B3LYP-D3 汎関数による DFT 法を用い、吸収エネルギーは B3LYP 汎関数による TDDFT 法で求め、発光エネルギーは B3LYP-D3 汎関数を用いた 3 重項-1 重項のエネルギー差で求めた。Au の原子価電子には(2111111/411/2111/1)基底を用い、内殻電子は Stuttgart グループの ECP で置き換え、f 軌道の分極関数を 1 つ加えた。他の原子については 6-31++G** 基底を用いた。CHCl₃ 中の溶媒効果は 3D-RISM 法、結晶効果は周期境界条件に基づく QM/MM 法によって考慮した ²。

本研究の QM/MM 法に基づく結晶中の構造決定は、次のように構築されている (Scheme 2)。まず、基底状態結晶を点電荷と LJ パラメータを用いてモデル化した。ここで、対称操作と格子ベクトルによる並進操作を用いる事で全結晶部分を再構成できる領域を QM 領域に選び、計算された RESP 電荷を MM 領域に再分布させる事で自己無撞着的に MM 領域の点電荷と構造を決めた ²。これによって得られた基底状態結晶中での吸収エネルギーを求めた。

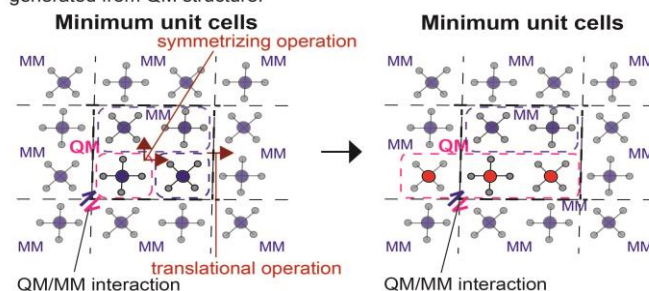
基底状態結晶の MM モデルは固定したまま、式(1)のエネルギー E_{crystal} が最少となるように反応中心部分の 3 重項状態の構造を決定して、発光エネルギーを求めた。

$$E_{\text{crystal}} = E_{\text{QM}} + E_{\text{QM/MM}} = \langle \Phi_{\text{QM}} | \hat{H}^{\text{gas}} | \Phi_{\text{QM}} \rangle + (E_{\text{ES}} + E_{\text{LJ}}) \quad (1)$$

1. Modeling of MM crystal 2. Optimization of QM target

MM structures were self-consistently generated from QM structure.

MM structures were fixed.



Scheme 2: QM/MM 法による結晶中の 3 重項構造の決定

本研究では、格子ベクトルと基底状態結晶の Au 原子の位置を実験結果に固定した。

またスペクトルに対する結晶内部と結晶表面の結果を調べるため、結晶内部で定めた構造について、スラブモデルを適用し、結晶表面での吸収・発光スペクトルを求めた。

【結果と考察】 基底状態の単量体では、平面角 τ に対する気相中のエネルギー、 CHCl_3 中の自由エネルギーはほぼ一定であり、常温では自由回転していると考えられる。TDDFT 計算の結果、Ph 基の π 軌道から PhNC 基の π^* 軌道への LLCT 励起が最低励起状態となるが、その振動子強度は平面角 τ に強く依存している (図 1)。また最低励起エネルギーは気相中で 3.2-3.3 eV、 CHCl_3 中で 3.7-3.8 eV と後者の方が 0.5 eV 高い。これは、錯体 **1** の PhNC 基は中性であるのに対して Ph 基はアニオン性であるので、より強い CH- π 相互作用の溶媒和が Ph 基に生じ、この溶媒和によって Ph 基の π 軌道が相対的に安定化するため、Ph 基の π 軌道から PhNC 基の π^* 軌道への LLCT 励起などの励起エネルギーは CHCl_3 中でより高くなる事による。

結晶中の **1b** と **1y** についても、四量体を QM 領域とした計算を行った (図 1)。**1b** での、4.1 eV の第一ピークは Ph 基の π 軌道から PhNC 基の π^* 軌道への分子内および分子間 LLCT 励起であるが、気相中の分子内 LLCT 励起に比べて 0.8 eV ほど高い。これは、Ph 基が隣り合う 2 つの分子の PhNC 基と CH- π 相互作用している事が原因である。実際、CH- π 相互作用が 1 つしかない結晶表面の場合は、この LLCT 励起は 3.7 eV に計算される。実験結果では 3.9 eV に大きなピークがある他、3.5 eV にショルダーと 3.2 eV に小さな吸収が観測されているが、これらは CH- π 相互作用を 1 つ、あるいは全く持たない分子の存在を示唆している。

1y での結晶中と結晶表面で計算された 3.2 eV、3.1 eV の第一ピークは Au の d 軌道から PhNC 基の π^* 軌道への MLCT 励起であり、実験値 2.9 eV に対応している。**1y** では隣り合う分子の Au-Au 距離が短いので、anti-bonding combination 型の d 軌道が生じ、そのエネルギーが相対的に高くなるため、 π - π^* 型 LLCT 励起よりも MLCT 励起が低く、**1b** とは異なる励起状態となる。

また、気相、 CHCl_3 中の単量体の 3 重項状態は、PhNC 基の π - π^* 局所的励起構造が求まった。この π - π^* 局所的励起は基底状態と電荷分布が大きく変化しておらず、発光エネルギーは気相、 CHCl_3 中ともに 2.72 eV であり、環境の影響を受けない。二量体も検証したが、 π - π^* 局所的励起よりも anti-bonding combination 型 Au の d 軌道から bonding combination 型 PhNC 基の π^* 軌道への MLCT 励起構造が安定であった (図 2)。 π - π 相互作用構造は、CH- π 相互作用構造よりも気相中で 3 kcal/mol 安定であり、発光エネルギーも前者が 1.95 eV、後者が 2.45 eV となり、発光エネルギーは Au-Au 距離だけでなく、2 つの PhNC 基の向きにも大きく依存する。

1b では、周囲の分子の配向性のため MLCT 型 3 重項構造を二量体間で作る事ができず、PhNC 基の π - π^* 局所的励起構造からの発光エネルギーが 2.72 eV に求まった。一方、**1y** では MLCT 型 3 重項の CH- π 相互作用構造を二量体間で作り、両側の隣り合う二量体も近付く事で、その発光は 2.38 eV に求まった。

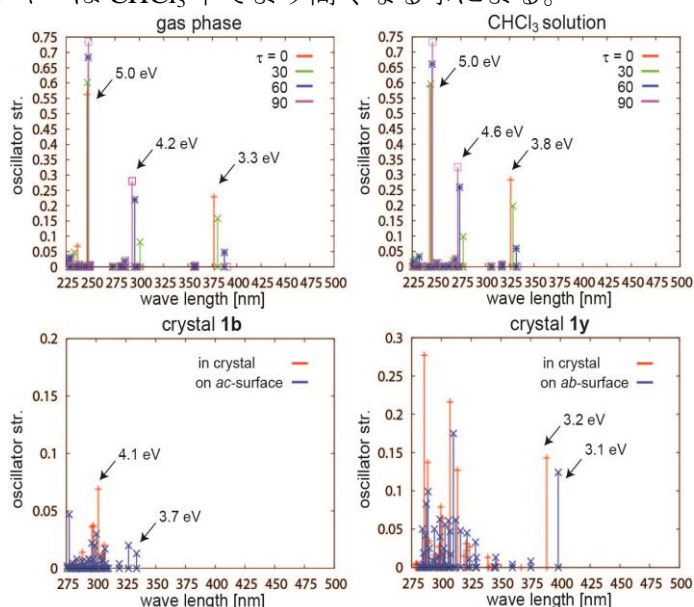


図 1 : 気相、溶液、結晶中の励起エネルギーと振動子強度

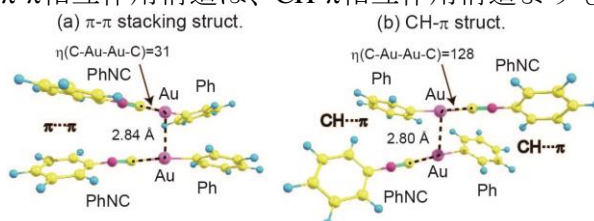


図 2 : MLCT 型 3 重項の 2 つの安定構造

- [1] H. Ito et al., *Nat. Commun.* 2013, 4, **2009**; T. Seki, K. Sakurada, H. Ito, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 12828.
 [2] S. Aono and S. Sakaki, *Chem. Phys. Lett.* **2012**, 544, 77.