

## 2P066

### ピラゾラトが架橋した白金錯体の電子状態に関する理論的研究

(京大院工) ○中尾 嘉秀, 榊 茂好

【序】ピラゾラトが架橋した後期遷移金属の錯体は様々な構造をとり、可視吸収や発光現象が起きることが知られている<sup>1</sup>。例えば、Cu(I), Ag(I), Au(I)は $[M_3(\mu\text{-pz})_3]$ 型の三核錯体を生じ<sup>2</sup>、Pd(II), Pt(II)は $[M_3(\mu\text{-pz})_6]$ 型の三核錯体を生じる<sup>3,4</sup>。特に、馬越らの実験により、 $[Pt_3(\mu\text{-pz})_6]$ 錯体は二電子酸化することで、混合原子価錯体 $[Pt_3Br_2(\mu\text{-pz})_6]$ を生じることが分かっている。この錯体ではPt(II)-Pt(III)間よりPt(III)-Pt(III)間の結合長が短くなり、可視領域に強い吸収が見られる。ピラゾラトが架橋したこれらの錯体の吸収や発光現象の過程は未だ分かっておらず、理論計算による解明が必要である。そこで本研究では、ピラゾラトが架橋した白金三核錯体 $[Pt_3(\mu\text{-pz})_6]$ ,  $[Pt_3Br_2(\mu\text{-pz})_6]$ ,  $[Pt_3Cl_2(\mu\text{-pz})_6]$ の電子状態を明らかにし、吸収スペクトルを同定したので報告する。

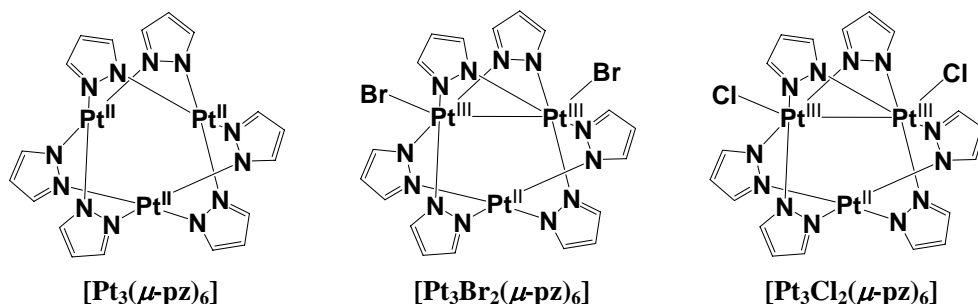


Figure 1. Platinum cyclic trimers of pyrazolate

【計算方法】Pt以外の原子には基底関数にDunningのcc-pVDZを使用した。Ptの内殻電子は有効内殻ポテンシャルで置き換え、LANL2DZ, StuttgartのRECP, Christiansenの(541/5511/211)の3つのタイプの基底関数を使用した。今後、それぞれを Basis I, Basis II, Basis IIIと呼ぶ。構造の最適化にはB3LYP法を、電子状態の解析のためにMRMP2法を用いた。励起状態の計算では、B3LYP汎関数を用いた時間依存密度汎関数法(TDDFT)を使用した。量子化学計算パッケージとしてGaussian 98とGAMESSを用いた。

【結果と考察】B3LYP計算により最適化された $[Pt_3Br_2(\mu\text{-pz})_6]$ の構造をTable 1に示した。Basis IIIで最適化されたPt(II)とPt(III)間の結合距離が3.175 Å、Pt(III)間の結合距離が2.845 Åで、実験値である

Table 1. Selected optimized geometrical parameters for  $[Pt_3Br_2(\mu\text{-pz})_6]$  by the B3LYP method. Distances are in Å and angles are in degrees.

	Basis I	Basis II	Basis III	Expt.
$r(\text{Pt}^{\text{III}} - \text{Pt}^{\text{III}})$	2.875	2.872	2.845	2.7787
$r(\text{Pt}^{\text{II}} - \text{Pt}^{\text{III}})$	3.186	3.182	3.175	3.1267
$r(\text{Pt}^{\text{III}} - \text{Br})$	2.667	2.653	2.636	2.584
$\alpha(\text{Pt}^{\text{III}} - \text{Pt}^{\text{III}} - \text{Pt}^{\text{II}})$	63.2	63.2	63.4	63.618
$\alpha(\text{Pt}^{\text{III}} - \text{Pt}^{\text{III}} - \text{Br})$	154.6	154.6	154.9	156.40
$\alpha(\text{Pt}^{\text{III}} - \text{Pt}^{\text{III}} - \text{N})$	68.1	68.1	68.4	69.1/69.4
$\alpha(\text{Pt}^{\text{II}} - \text{Pt}^{\text{III}} - \text{N})$	62.0	62.1	62.0	62.1/61.8

3.1267 Å と 2.7787 Å と同じ傾向を示した。Basis III が最も実験値に近い構造をとるが、金属間の距離が 0.05 ~ 0.07 Å 長い構造をとる。[Pt<sub>3</sub>Br<sub>2</sub>(μ-pz)<sub>6</sub>] と [Pt<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>(μ-pz)<sub>6</sub>] の HOMO は Pt(III) の d<sub>z<sup>2</sup></sub> 軌道間の結合性軌道で、LUMO はその反結合性軌道である。このため、Pt(III) 間に結合性の寄与が生じ、Pt(III)-Pt(III) 間距離が短くなる。TDDFT 法により得られた結果を Table 2 に示した。また、[Pt<sub>3</sub>Br<sub>2</sub>(μ-pz)<sub>6</sub>] の電子励起に關与する主な軌道を Figure 2 に示した。実験では吸収スペクトルに 3 つの吸収帯、2.10 eV、2.61 eV、3.79 eV が存在する。TDDFT 法により得られた励起エ

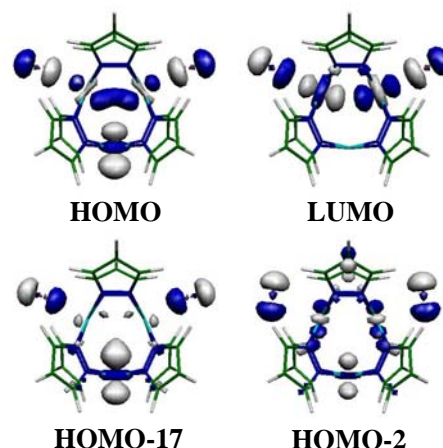


Figure 2. Molecular orbitals of [Pt<sub>3</sub>Br<sub>2</sub>(μ-pz)<sub>6</sub>]

ネルギーは実験値に比べ 0.2 ~ 0.4 eV 程度小さい傾向を示すが、2.10 eV の吸収が HOMO から LUMO への遷移、2.61 eV の吸収が HOMO-2 から LUMO への遷移、3.79 eV の吸収が HOMO-17 から LUMO への遷移であることが分かった。励起エネルギーが実験値より小さくなる理由は 2 つ考えられる。1 つは構造最適化された金属間の結合長が長く、結合性軌道の安定化が小さいため、HOMO-LUMO のエネルギー差が小さいことである。もう 1 つの理由は基底状態に多配置性があり、DFT 法で正確に基底状態のエネルギーの見積もりができないためであると考えられる。

Table 2. Excitation energies (*E*), oscillator strengths (*f*), and excitation coefficients (*c*) by the TDDFT method. Energy is in eV.

state	excitation	<i>E</i>	<i>f</i>	<i>c</i>	<i>E</i>	<i>f</i>	<i>c</i>	<i>E</i>	<i>f</i>	<i>c</i>	Expt.
[Pt <sub>3</sub> Br <sub>2</sub> (μ-pz) <sub>6</sub> ]											
<sup>1</sup> B <sub>2</sub>	HOMO→LUMO	1.62	0.04	0.453	1.64	0.05	0.505	1.72	0.05	0.517	2.10
<sup>1</sup> B <sub>2</sub>	HOMO-2→LUMO	1.95	0.04	0.575	2.03	0.03	0.596	2.14	0.04	0.599	2.61
<sup>1</sup> B <sub>2</sub>	HOMO-17→LUMO	3.46	0.53	0.567	3.51	0.53	0.572	3.64	0.53	0.577	3.79
[Pt <sub>3</sub> Cl <sub>2</sub> (μ-pz) <sub>6</sub> ]											
<sup>1</sup> B <sub>2</sub>	HOMO→LUMO	1.75	0.04	0.498	1.78	0.05	0.549	1.87	0.05	0.559	2.26
<sup>1</sup> B <sub>2</sub>	HOMO-1→LUMO	1.81	0.01	0.646							
<sup>1</sup> B <sub>2</sub>	HOMO-2→LUMO	2.08	0.02	0.631	2.18	0.02	0.639	2.30	0.02	0.640	2.79
<sup>1</sup> B <sub>2</sub>	HOMO-17→LUMO	3.73	0.48	0.570	3.80	0.47	0.578	3.93	0.46	0.583	4.07

### 【参考文献】

1. G. Yang, and R. G. Raptis, *Inorg. Chem.*, **42**, 261 (2003); H. V. R. Dias, H. V. K. Diyabalanage, M. G. Eldabaja, O. Elbjeirami, M. A. Rawashdeh-Omary, and M. A. Omary, *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 7489 (2005).
2. G. Minghetti, G. Banditelli, and F. Bonati, *Inorg. Chem.*, **18**, 658 (1979); N. Masciocchi, M. Moret, P. Cairati, A. Sironi, G. A. Ardizzoia, and G. L. Monica, *J. Am. Chem. Soc.* **116**, 7668 (1994).
3. W. Burger, and J. Strähle, *Z. anorg. allg. Chem.* **529**, 111 (1985).
4. K. Umakoshi, Y. Yamauchi, K. Nakamiya, T. Kojima, M. Yamasaki, H. Kawano, and M. Onishi, *Inorg. Chem.*, **42**, 3907 (2003).