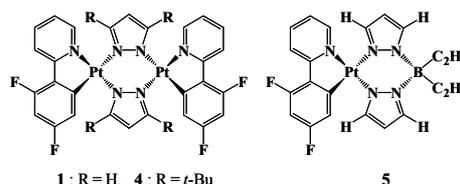


ピラゾラト架橋白金二核錯体の燐光と金属-金属間結合に関する理論的研究

(京大院工) ○齋藤 健、中尾 嘉秀、榊 茂好

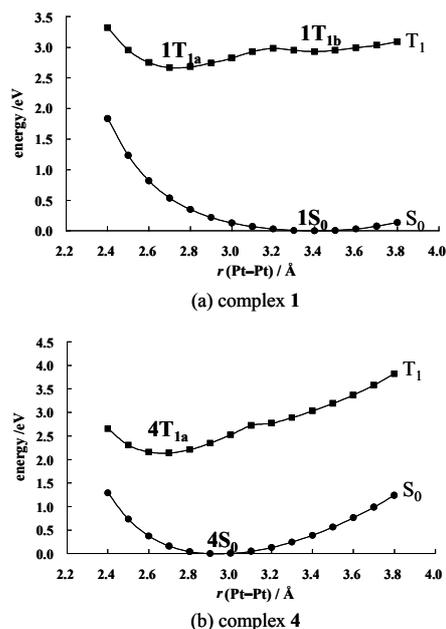
【緒言】近年、可視域での発光を示す錯体が注目され、盛んに研究されている。例えば、Thompson らの報告したピラゾラト(pyrazolate; pz)架橋白金(II)二核錯体(Scheme 1)¹は、pz 配位子の置換基 R や測定条件によって燐光スペクトルに違いが現れることから関心が持たれている。錯体 **1** (R = H) のピーク位置は、polystyrene 中では 2.5 及び 2.7eV(青緑色)、2-MeTHF 中では 1.9eV(赤色)であり、測定条件によって大きく異なる。一方、錯体 **4** (R = *t*-Bu) のピークは、polystyrene 中では 2.0eV(赤色)、2-MeTHF 中では 1.8eV(赤色)の位置に観測され、測定条件による違いはほとんど見られない。本研究は、これらの錯体の一重項基底状態(S_0 状態)と三重項励起状態(T_1 状態)の構造と電子状態を理論的に検討し、各条件での燐光スペクトルを帰属した。そして、置換基の種類や測定条件によって燐光スペクトルに違いが現れる理由の詳細を明らかにした。さらに、白金(II)単核錯体 **5** の燐光についても検討し、二核錯体 **1**、**4** の燐光との関連を議論した。



Scheme 1.

【方法】各錯体の S_0 状態と T_1 状態の構造とエネルギーを DFT(B3PW91)法で計算した。錯体 **1** と **4** に関しては、Pt-Pt 間距離に対するポテンシャルエネルギー曲線を描いた。 T_1 状態の安定構造における T_1 状態と S_0 状態のエネルギー差から発光スペクトルのピーク位置を求めた。

【結果と考察】錯体 **1** の T_1 状態には 2 つの安定構造、 $1T_{1a}$ ($r_{\text{Pt-Pt}} = 2.735\text{\AA}$) と $1T_{1b}$ ($r_{\text{Pt-Pt}} = 3.410\text{\AA}$) が存在する(Figure 1a)。後者は S_0 状態の安定構造 $1S_0$ ($r_{\text{Pt-Pt}} = 3.395\text{\AA}$) とよく似ており、Pt-Pt 間に結合は存在しない。一方、 $1T_{1a}$ には Pt-Pt 間に $d\sigma$ 結合が存在し、 $1S_0$ や $1T_{1b}$ と比べて Pt-Pt 間距離が短く、 $1T_{1b}$ よりも 0.30eV 安定である。以上の結果から、各測定条件における燐光は次のように説明される。Polystyrene 中では、錯体の構造変化が起こりにくいいため、 $1S_0$ とほぼ同じ構造をした $1T_{1b}$ から発光が起きる。スペクトルのピーク位置は 2.39eV と計算され、実験値(2.5 及び 2.7eV)¹ とよく一致する。この構造からの発光は、difluorophenylpyridine (dfppy) 配位子の π^* 軌道から同配位子の π 軌道への電子遷移と帰属される(Scheme 2b)。2-MeTHF 中では、錯体の構造変化が起こり易いため、 $1T_{1b}$ よりも安定な $1T_{1a}$ に構造が変化した後、発光が起きる。スペクトルのピーク位置は 2.04eV と計算され、実験値(1.9eV)とよく一致する。この構造からの発光は、dfppy 配位子の π^* 軌道から

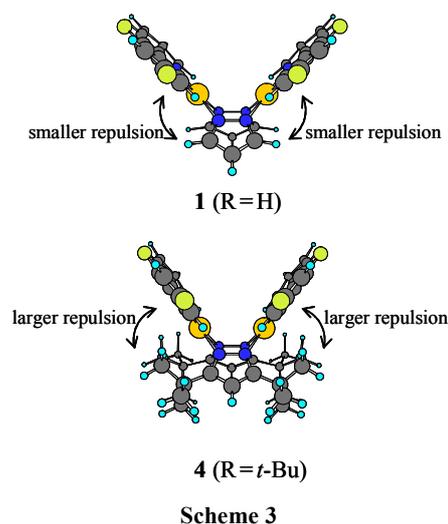
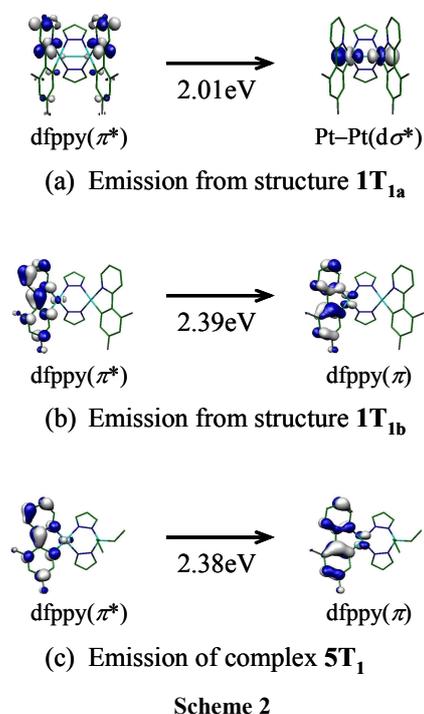
Figure 1. Potential energy curves of **1** and **4**

Pt-Pt 間 $d\sigma^*$ 軌道への電荷移動遷移と帰属される(Scheme 2a)。以上のように、 T_1 状態に 2 つの安定構造が存在し、条件によって異なる構造から発光が起きるため、燐光スペクトルに大きな違いが現れることが明らかになった。

錯体 **4** の T_1 状態には 1 つの安定構造 **4T_{1a}** ($r_{Pt-Pt} = 2.649\text{\AA}$) が存在する(Figure 1b)。この構造は錯体 **1** の構造 **1T_{1a}** と同様に Pt-Pt 間 $d\sigma$ 結合が存在し、 S_0 状態の安定構造 **4S₀** ($r_{Pt-Pt} = 2.939\text{\AA}$) よりも Pt-Pt 間距離が短い。構造 **1T_{1b}** のように Pt-Pt 間距離が長く、Pt-Pt 間結合の存在しない安定構造は得られなかったが、これは pz 配位子上にかさ高い *t*-Bu 基が存在するためである。Scheme 3 に示すように、錯体 **4** においては、2 つの dfppy-Pt 平面が *t*-Bu 基の立体反発によって互いに近づく。この結果、Pt-Pt 間距離の長い構造は不安定になり、**4T_{1a}** のように Pt-Pt 間距離の短い構造のみが安定構造となる。 T_1 状態に安定構造が 1 つしかないことから、polystyrene 中及び 2-MeTHF 中のいずれの条件でも構造 **4T_{1a}** から発光が起きる。この結果、燐光スペクトルのピーク位置が測定条件に依らずほとんど同じになる。計算で得られるピーク位置は 1.70eV であり、実験値(polystyrene 中: 2.0eV、2-MeTHF 中: 1.8eV)¹ とよく一致する。構造 **4T_{1a}** からの発光は、錯体 **1** の **1T_{1a}** からの発光(Scheme 2a)と同様に、dfppy 配位子の π^* 軌道から Pt-Pt 間 $d\sigma^*$ 軌道への電荷移動遷移と帰属される。

単核錯体 **5** の T_1 状態には 1 つの安定構造 **5T₁** が存在する。この構造は S_0 状態の安定構造 **5S₀** とほとんど同じである。燐光スペクトルのピーク位置を計算すると 2.38eV であり、2-MeTHF 中や polystyrene 中で観測されたピーク位置(共に 2.5, 2.7eV)¹ とよく一致する。この発光は dfppy 配位子の π^* 軌道から同配位子の π 軌道への電子遷移と帰属される(Scheme 2c)。

以上のように、錯体 **1** の構造 **1T_{1a}** からの発光と錯体 **5** の発光は共に $dfppy(\pi^*) \rightarrow dfppy(\pi)$ 遷移と帰属され、遷移前と後の軌道の形状がよく似ている。また、スペクトルのピーク位置もほぼ同じである(**1T_{1b}**: 2.39eV, **5T₁**: 2.38eV)。これは、構造 **1T_{1b}** のように Pt-Pt 間距離の長い(3.410 \AA)場合は、二核錯体であるにも関わらず単核錯体と同様の発光が起きることを意味する。一方、構造 **1T_{1a}** のように Pt-Pt 間結合が存在し、Pt-Pt 間距離の短い(2.735 \AA)場合には、二核錯体特有の Pt-Pt 間 $d\sigma^*$ 軌道への電荷移動遷移が起きる。錯体 **4** も T_1 状態の Pt-Pt 間距離が短い(2.649 \AA)ため(**4T_{1a}**; 2.649 \AA)、二核錯体特有の Pt-Pt 間 $d\sigma^*$ 軌道への電荷移動遷移が起きる。



(1) Ma, B.; Li, J.; Djurovich, P. I.; Yousufuddin, M.; Bau, R.; Thompson, M. E. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 28.