

ピラゾラト架橋銅(I)三核錯体の燐光に関する理論的研究

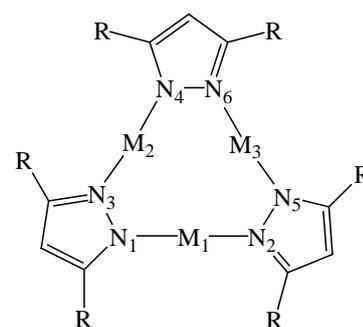
(京大院工) ○中尾嘉秀・齋藤 健・榊 茂好

【序】

d^{10} 電子配置をとる Cu(I)錯体の中には燐光現象を示すものがある。特に、Scheme 1 に示したピラゾラト架橋した三核錯体 $[\text{Cu}_3(\mu\text{-R-pz})_3]$ (pz = pyrazolate)¹ は様々な錯体が合成されており、固体状態の燐光スペクトルがピラゾラトに導入した官能基や温度に対して依存することが知られている。また、類似した錯体である $[\text{M}_3(\mu\text{-R-pz})_3]$ (M = Ag, Au)^{2,3} でも燐光現象が起き、スペクトルは温度に依存する。これらの燐光錯体は発光デバイスとしての応用から非常に興味を持たれており、燐光機構を明らかにすることは非常に重要である。しかしながら、これらの錯体の燐光機構についての詳細はほとんど分かっていない。そこで、本研究では理論計算によりこれらの錯体の燐光機構を明らかにし、その差異を明らかにすることを目的とする。取り扱う錯体は $[\text{M}_3(\mu\text{-pz})_3]$ と $[\text{M}_3(\mu\text{-dmpz})_3]$ (dmpz = 3,5-dimethylpyrazolate) である。

【計算方法】

金属の内殻電子は有効内殻ポテンシャルに置き換え、基底関数には Cu は(761/6711/411)を、Ag は(541/541/211)を、Au は(541/551/211)を用いた。その他の原子には cc-pVDZ を用いた。B3LYP 法を用いて錯体の一重項基底状態と三重項励起状態の安定構造を求め、2 つの状態間の垂直遷移エネルギーから燐光スペクトルを見積もった。また、励起状態の計算には、TD-B3LYP 法を用いた。全ての計算は Gaussian 03 を使用した。

Scheme 1. Structure of $[\text{Cu}_3(\mu\text{-R-pz})_3]$

【結果と考察】

$[\text{M}_3(\mu\text{-pz})_3]$ の最適化構造を Table 1 に、 $[\text{Cu}_3(\mu\text{-pz})_3]$ の HOMO と LUMO を Figure 1 に示した。 $[\text{Cu}_3(\mu\text{-pz})_3]$ の最適化構造では Cu-Cu 間の距離は約 3.27 Å で、Cu-N 間の距離は 1.877 Å となる。 $[\text{Cu}_3(\mu\text{-dmpz})_3]$ の最適化構造ではそれぞれ約 3.26 Å、約 1.88 Å となり、 $[\text{Cu}_3(\mu\text{-pz})_3]$ とよく似ている。 $[\text{Cu}_3(\mu\text{-dmpz})_3]$ に関する実験値¹ は、それぞれ約 3.195~3.257 Å と 1.845~1.858 Å で理論計算の結果と良く一致している。一方、 $[\text{Au}_3(\mu\text{-pz})_3]$ の最適化構造は Au-Au 間の距離は約 3.46 Å で、Au-N 間の距離は 2.05 Å となり、実験値³ はそれぞれ約 3.372~3.401 Å と 1.992~2.014 Å となり、良く一致する。 $[\text{M}_3(\mu\text{-pz})_3]$ では、一重項基底状態は 3 つの金属が正三角形に近い構造をとり、三重項励起状態は $\text{M}_1\text{-M}_2$ 間と $\text{M}_1\text{-M}_3$ 間の距離が大幅に短くなった二等辺三角形の構造をとる。また、金属間距離は $\text{Cu} < \text{Au} < \text{Ag}$ の順に長くなる。

次に、 $[\text{Cu}_3(\mu\text{-pz})_3]$ の三重項状態の電子構造に着目すると、三重項の安定構造ではスピンの残っている軌道は HOMO-14 と LUMO になるが、一重項の安定構造付近では三重項状態は HOMO と LUMO にスピンの残る。三重項状態では、HOMO-14 から LUMO へ 1 電子移動した電子状態をとり、 $\text{M}_1\text{-M}_2$ と $\text{M}_1\text{-M}_3$ 間に金属間結合が形成するために、一重項と三重項状態の安定構造に大きな

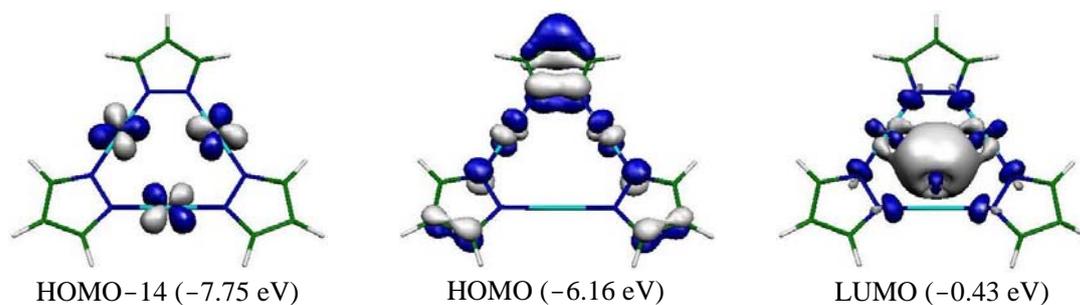


Figure 1. HOMO, LUMO, and HOMO-14 for $[\text{Cu}_3(\mu\text{-pz})_3]$

差が生じる。以上の事は $[\text{Ag}_3(\mu\text{-pz})_3]$ と $[\text{Au}_3(\mu\text{-pz})_3]$ でも同様である。しかし、官能基が大きくなると、一重項から三重項の構造変化は嵩高いために難しくなり、 $[\text{Ag}_3(\mu\text{-dmpz})_3]$ の三重項状態では全ての金属間距離が約 0.5 \AA 縮んで、正三角形に近い構造をとる。

$[\text{Cu}_3(\mu\text{-pz})_3]$ と $[\text{Cu}_3(\mu\text{-dmpz})_3]$ は三重項の安定構造での垂直遷移エネルギーはそれぞれ 1.76 と 1.78 eV で、実際に観測される燐光スペクトル 1.89 eV^1 と良く一致している。また、 $[\text{Au}_3(\mu\text{-pz})_3]$ の垂直遷移エネルギーは 1.84 eV で、燐光スペクトルの実験値 1.98 eV^3 に良く一致する。一重項状態の安定構造での垂直遷移エネルギーは全ての錯体で 4 eV 以上で紫外領域にあるが、三重項の安定構造では垂直遷移エネルギーは 3 eV 以下で可視領域になる。以上の結果から、ピラゾラト架橋した三核錯体では燐光現象に三重項励起状態の構造緩和が非常に大きく寄与していることが明らかになった。

Table 1. Adiabatic Excitation Energies (eV), Vertical Excitation Energies (eV), Bond Distances (\AA), and Bond Angles (degree) for Pyrazolato-Bridged Trimers

Complex	State	Adiabatic	Vertical	$r(\text{M}_1\text{-M}_2)$	$r(\text{M}_2\text{-M}_3)$	$r(\text{M}_1\text{-N}_1)$	$r(\text{M}_2\text{-N}_3)$	$r(\text{M}_2\text{-N}_4)$	$\alpha(\text{M}_2\text{-M}_1\text{-M}_3)$
$[\text{Cu}_3(\mu\text{-pz})_3]$	$^1\text{A}_1$	0.00	4.27	3.275	3.273	1.877	1.877	1.877	59.97
	$^3\text{B}_2$	3.11	1.76	2.440	3.203	1.987	1.924	1.929	82.07
$[\text{Ag}_3(\mu\text{-pz})_3]$	$^1\text{A}_1$	0.00	4.64	3.523	3.528	2.101	2.102	2.102	60.08
	^3B	3.70	2.42	2.884	3.315	2.243	2.177	2.149	70.16
$[\text{Au}_3(\mu\text{-pz})_3]$	$^1\text{A}_1$	0.00	4.65	3.460	3.461	2.051	2.052	2.051	60.03
	$^3\text{B}_2$	3.58	1.84	2.694	3.681	2.300	2.083	2.095	86.19
$[\text{Cu}_3(\mu\text{-dmpz})_3]$	^1A	0.00	4.28	3.262	3.258	1.878	1.879	1.878	59.92
	^3B	3.10	1.78	2.447	2.952	1.991	1.920	1.929	81.01
$[\text{Ag}_3(\mu\text{-dmpz})_3]$	^1A	0.00	4.45	3.515	3.512	2.102	2.103	2.102	59.94
	^3A	3.56	2.42	3.014	2.976	2.234	2.241	2.254	59.17

【文献】

- [1] Dias, H.V.R.; Diyabalanage, H.V.K.; Eldabaja, M.G.; Elbjeirami, O.; Omary, M.A.R.; Omary, M.A. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 7489-7501.
- [2] Omary, M.A.; Omary, M.A.R.; Gonser, M.W.A.; Elbjeirami, O.; Grimes, T.; Cundari, T.R.; Diyabalanage, H.V.K.; Gamage, C.S.P.; Dias, H.V.R. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 8200-8210.
- [3] Yang, G.; Raptis, R.G. *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 261-263.