

励起プロトン移動由来の発光を引き起こす配位子の励起状態に関する理論的研究

(北大院総合化学¹, 北大院理², 京大 ESICB³)

○蝦名 昌徳¹, 岩佐 豪^{1,2,3}, 武次 徹也^{1,2,3}

【序論】 励起状態プロトン移動 (ESIPT; Excited State Intramolecular Proton Transfer)に伴う異性化反応によって、特徴的な発光が見られることが報告されている。この現象は蛍光を示す有機分子によく見られ、異性化前後の構造がともに関与する二重発光に基づいた白色光を発することが知られており、有機 EL 材料を始めとする幅広い応用が期待されている [1,2]。

一方で、ESIPT 由来の発光を示す遷移金属錯体としては報告件数がわずかである。その中でも Zn^{2+} に対して hqxc (3-hydroxy-2-quinoxalinecarboxylate) 配位子 2 分子、DMSO (dimethylsulfoxide) 2 分子が配位した六配位八面体型の $[Zn(hqxc)_2(DMSO)_2]$ (Fig. 1)では、固体状態で二重発光を示すことが報告されている [3]。そのときの異性化反応は、2つの配位子がともに *Enol* 体を取る *Enol-Enol* 体から片方の hqxc 配位子だけが異性化した *Keto-Enol* 体になると推定されており (Fig. 1)、二重発光は *Enol-Enol* 体と *Keto-Enol* 体による蛍光であると考えられている。また興味深いことに、hqxcH 配位子単体では ESIPT 由来の発光が観測されず、 $[Zn(hqxc)_2(DMSO)_2]$ にすることで ESIPT 由来の発光が見られることが報告されている。hqxcH 配位子は、単体では *Lactam* 体である一方で $[Zn(hqxc)_2(DMSO)_2]$ では *Enol* 体へと構造が変化しており、この構造変化が ESIPT 由来の発光に重要であると示唆されている (Fig. 2)。本研究では、(1) hqxcH 配位子が *Lactam* 体では ESIPT 由来の発光を示さない要因、(2) $[Zn(hqxc)_2(DMSO)_2]$ の発光機構、(3) Zn 原子の役割について考察する。本研究によって ESIPT 由来の発光を示す新規遷移金属錯体の開発に繋がる知見を得ることを目的とする。

【計算手法】 単結晶 X 線構造解析結果が知られている hqxcH 配位子と $[Zn(hqxc)_2(DMSO)_2]$ の単量体に対し、Gaussian09 を用いて M06/cc-pVDZ レベルで時間依存密度汎関数法 (TD-DFT)により励起状態における構造最適化を行った。T₁ 状態の構造最適化ではスピン非制限 DFT を適用した。励起状態における遷移状態の構造最適化、IRC 計算については Gaussian 16 を用いた。

【結果と考察】 hqxcH 配位子単体では ESIPT 由来の発光が起こらない要因を明らかにするために、*Lactam* 体と *Enol* 体の励起状態について構造最適化計算を行った。*Enol* 体と比較して、*Lactam* 体の異性化後はカルボキシレート基による不安定化により異性体が S₁ 状態と基底状態の近いところで見られ、速やかな内部転換が起きることから ESIPT 由来の発光を示さないことが分かった。 $[Zn(hqxc)_2(DMSO)_2]$ に対して同様に計算を行ったところ、*Enol-Enol* 体および *Keto-Keto* 体由来のリン光と *Keto-Enol* 体由来の蛍光が起きていることが示唆された。これは実験で蛍光と推定されていた機構とは異なっており、理論計算によって新たな機構を提案することに成功した。また、Zn 原子の役割は、hqxcH 配位子の構造を変化させリン光を促すことにあることも計算結果から示唆された。

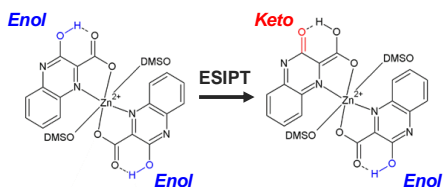


Fig. 1 Eno-Keto isomerization via ESIPT.

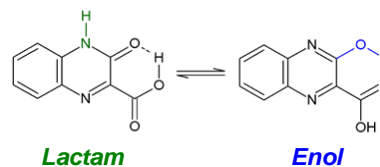


Fig. 2 Tautomerization in hqxcH.

【参考文献】

[1] V. S. Padalkar and S. Seki, *Chem. Soc. Rev.*, **45**,169 (2016). [2] J. E. Kwon and S. Y. Park, *Adv. Mater.*, **23**, 3615 (2011). [3] K. Sakai *et al.*, *Dalton Trans.*, **39**, 1989 (2010).