

## 励起状態プロトン移動を引き起こす Zn(II)錯体の励起状態の解明

(北大院総合化学<sup>1</sup>, 北大院理<sup>2</sup>, 京大 ESICB<sup>3</sup>)

○蝦名 昌徳<sup>1</sup>, 岩佐 豪<sup>2,3</sup>, 武次 徹也<sup>2,3</sup>

**【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、特徴的な発光が観測さ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 由来の発光を示す金属錯体としては Zn(II)錯体が唯一の報告例であり、その報告件数もわずかである。中でも Zn<sup>2+</sup>に対して hqxc (3-hydroxy-2- quinoxalinecarboxylate) 配位子 2 分子、溶媒分子 (L = dimethylsulfoxide or pyridine or water) 2 分子が配位した六配位八面体型の錯体では、固体状態で ESIPT によるケト・エノール互変異性化が引き起こされる。この異性化反応は溶媒分子を変えることで制御でき、固体状態で [Zn(hqxc)<sub>2</sub>(DMSO)<sub>2</sub>] は二重発光、[Zn(hqxc)<sub>2</sub>(py)<sub>2</sub>] はケト体由来の発光、[Zn(hqxc)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] はエノール体由来の発光を示すと推定されている (Fig. 1) [3]。しかしながら、それらの詳細な発光機構については明らかにされていない。そこで本研究では、ESIPT 由来の発光を示す Zn(II)錯体の発光機構と溶媒分子依存性について調べる。

**【計算手法】** 単結晶 X 線構造解析結果が知られている、[Zn(hqxc)<sub>2</sub>(DMSO)<sub>2</sub>] と [Zn(hqxc)<sub>2</sub>(py)<sub>2</sub>] に対し、B3LYP/SDD(Zn), cc-pVDZ(others) の計算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。特に分子間相互作用が見られなかったため単量体として扱い、Gaussian 09 を用いて計算を行った。

**【結果と考察】** [Zn(hqxc)<sub>2</sub>(DMSO)<sub>2</sub>] の S<sub>1</sub> 状態に対する構造最適化を行ったところ、2 つの hqxc 配位子が共にケト体へと異性化する安定構造は観測されず、片側が異性化した構造のみが得られた。このケト体の発光エネルギーは 2.17 eV となり、実験値 2.35 eV と近い値が得られた。ケト体における分子軌道の解析から、S<sub>1</sub> 状態からの発光は異性化した hqxc 配位子に局在した LUMO から HOMO への遷移の寄与が大きいことが分かった (Fig. 2)。一方、基底状態ではケト体の安定構造は見つからなかった。同様の傾向は、溶媒分子を pyridine にした計算でも見られた。

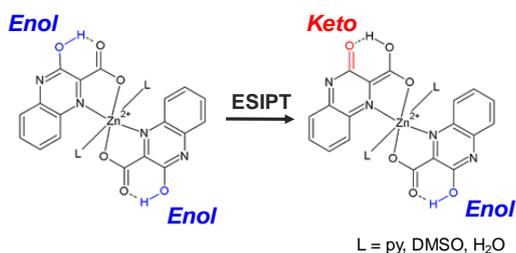


Fig. 1. Enol-Keto isomerization via ESIPT.

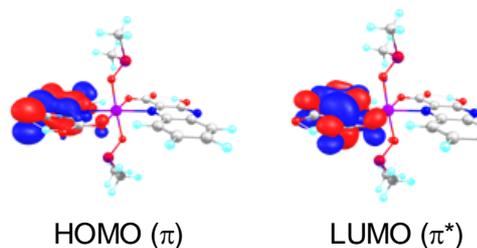


Fig. 2. HOMO and LUMO of [Zn(hqxc)<sub>2</sub>(DMSO)<sub>2</sub>].

### 【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).