

## 2P067

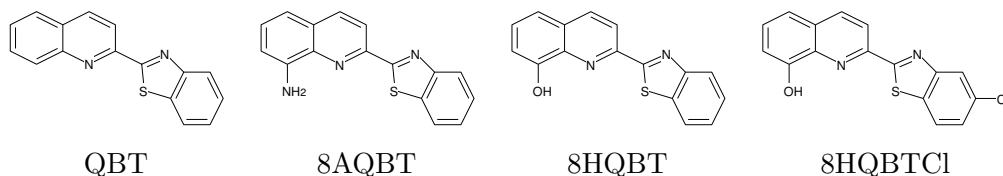
### 水銀 (II) を認識する蛍光性化学センサーの発光メカニズムの TD-DFT 計算による研究 (弘前大院・理工) 宮本量・川上淳

#### 序

われわれはこれまで、特に亜鉛 (II) などの 12 族金属イオンを認識して蛍光を発する、種々の蛍光性化学センサーを開発してきた。その中で、キノリン環を持つベンゾチアゾール化合物の溶液が、水銀 (II) の添加により弱い蛍光を発することを見出した。このような発光は、Zn(II) と Cd(II) では見られなかった。そこで本研究では、時間依存密度汎関数法 (TD-DFT) により励起エネルギーを計算し、発光のメカニズムについて検討した。その結果、Zn(II) や Cd(II) と比べて Hg(II) では、その金属錯体の最低励起一重項状態・三重項状態の性質が異なることを見出された。このことが Hg(II) に特異的な発光の原因と考えられた。

#### 実験と計算

合成とスペクトル測定 キノリン-ベンゾチアゾール類 (QBTs) は、文献を参考に合成した。本研究で用いた化合物の構造とその略号を示す。QBTs は、キノリン環 (Q 環) とベンゾチアゾール環 (BT 環) との結合軸まわりで回転し、Q 環の窒素側に BT 環の硫黄がくるか窒素がくるかの異性体が存在する (前者を S 体、後者を N 体と呼ぶことにする; 図は全て S 体である)。



室温で CH<sub>3</sub>CN を溶媒として、種々の金属過塩素酸塩を添加し、紫外可視吸収スペクトルと発光スペクトル等を測定した。

計算方法 配位子 QBTs およびその金属錯体の二水和物 M(II)-QBTs-2H<sub>2</sub>O (M=Zn, Cd, Hg) について、基底状態の構造最適化、エネルギー、および励起一重項状態と三重項状態のエネルギーを、密度汎関数法/時間依存密度汎関数法により求めた。計算には Gaussian03 (D.01) を用いた。基底関数は、分子構造の最適化では CHNO に 6-31G, S に 6-31G(d) を使い、エネルギー計算および励起状態の計算では CHNOS に 6-31+G(d) を用いた。金属元素 (Zn, Cd, Hg) には Stuttgart/Dresden 有効殻ポテンシャルを用いた。

## 結果と考察

スペクトル Zn(II) または Cd(II) イオンを QBTs の溶液に添加した場合には、吸収スペクトルには変化が見られず、また発光スペクトルの強度は減少した。これに対して Hg(II) イオンを添加すると、吸収スペクトルでは可視部の吸収端よりも長波長側に新たな吸収帯が表れ、また発光スペクトルの強度は一端減少した後、長波長側に弱い新たな発光が観測された。

このような金属イオンの種類による発光挙動の差の理由は、次のように考えられた。まず Zn(II) や Cd(II) イオンは QBTs と結合せず錯体を形成していないが、しかし溶液中に共存する重原子イオンとしての外部重原子効果により、発光は消光された；これに対して Hg(II) イオンでは、QBTs と結合して錯体を形成し、新たな発光準位からの発光が観測されたものと考えられる。すなわち、金属イオンと QBTs との親和性の差違によると考えられた。そこで次に理論計算を行なった。

計算結果 まず、金属イオンの無いものおよび Zn(II), Cd(II), Hg(II) の金属と結合して錯体を形成したものについて、S 体と N 体のそれぞれについて最適化構造を求め、その基底状態のエネルギーを計算した。その結果、全ての QBTs に対して金属イオンと結合していない場合には、S 体の方が低いエネルギーを与えたが、しかし金属錯体を形成した場合には、N 体の方が安定であった。

Hg(II) 等の重金属は、硫黄に対する親和性が高いと考えられるので、N 体よりも S 体の方が安定だと予想されたが、計算結果は異なっていたのは興味深い。これは、最適化された構造を見ると S 体では Q 環と BT 環の結合が抜けていて  $\pi$ -電子系が途切れているために、かえって不安定になってしまったものと考えられる。

金属イオンと結合していない QBT については S 体の構造、金属イオンと結合した錯体については N 体の構造について、一重項と三重項の励起状態のエネルギーを図 1 に示した。図に示されたように、QBT が金属錯体を形成すると低エネルギー側に新たな準位が生じることがわかり、また Zn(II) と Cd(II) に比べて Hg(II) では、 $S_1$  準位がさらに低下することがわかった。他の全ての QBTs に対しても、同様の計算結果が得られた。

このことは、QBTs よりもその金属錯体の方が低エネルギー側に発光極大を示すこととよく一致している。そして金属イオンによる発光挙動の違いは、錯体形成の有無で説明できる。しかし、なぜ錯体形成の挙動に違いがあるのかには、さらなる検討を要する。

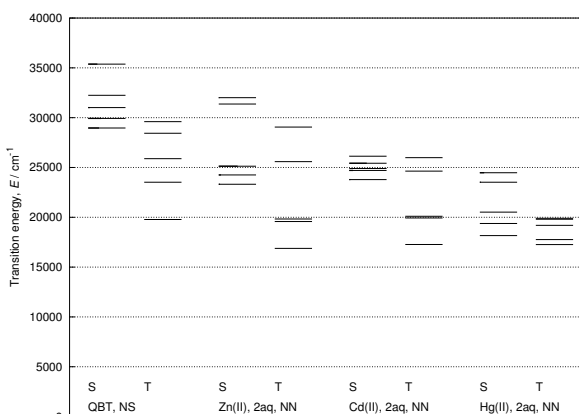


図 1 計算で得られたエネルギー順位。一重項 (S) と三重項 (T) について、低エネルギー側から 5 個の順位を示した。