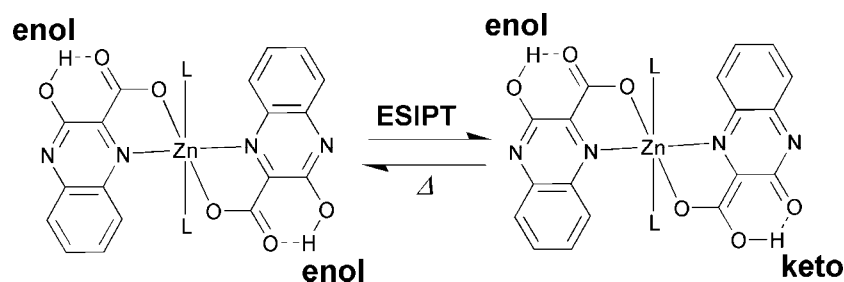


プロトン互変異性可能な配位子をもつ亜鉛錯体の
軸配位子による光機能制御

(千歳科技大・産総研¹・東北大多元研²)

坂井賢一・大森幹也・長嶋雲兵¹・芥川智行²

我々は、金属錯体での励起状態分子内プロトン移動(ESIPT)反応に着目した研究を行っているが、最近、亜鉛錯体 $[Zn(hqxc)_2(L)_2]$ ($hqxc = 3$ -ヒドロキシ-2-キノキサリノカルボキシルト, $X = H_2O, DMSO, \text{ or } \text{ピリジン}$)の ESIPT 効率が、軸配位子(L)の種類によって敏感に影響を受けることを明らかにした。¹⁾ とりわけ、ピリジン配位の錯体では高効率で ESIPT が進行し、大きな Stokes シフトを伴った強い蛍光が観測される。上記以外の様々な軸配位子を検討し、亜鉛錯体の光機能性に与える影響を系統的に調べているが、今回イミダゾール(Him)を添加した錯体溶液で観測されたフォトクロミズムについて報告する。



Scheme . Enol-keto tautomerization caused by ESIPT in $[Zn(hqxc)_2(L)_2]$. L represents an axial ligand.

錯体の DMSO 溶液に Him を添加しハロゲンランプを照射すると、溶液の色が黄色から赤色へと徐々に変化する。吸収スペクトルは等吸収点を示しながら変化し、新たなバンドの出現を確認出来る(Fig.1)。このバンドは、Him を加えない場合でも弱いながら現れるため、Him は錯体が本来持つフォトクロミック特性を促進していると考えられる。一方、Him 添加前後で溶液の蛍光色も緑から青へと劇的に変化するが、これは ESIPT 経由の蛍光(530nm バンド)が大きく減少し、ESIPT を伴わない通常の蛍光(470 nm バンド)が優勢になることに由来する(Fig.2)。つまり、Him の存在は ESIPT 効率の低下を招くことが示唆される。

Him 存在下で観測されるこのような現象が、Him が軸位に配位することで誘起されるのかどうかを検証するために、錯体と Him の濃度を連続的に変化させて ¹H-NMR

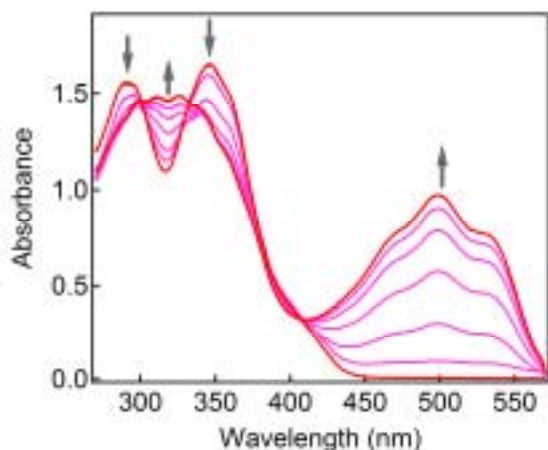


Fig. 1 Absorption spectral changes of a DMSO solution of $[\text{Zn}(\text{hqxc})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ and Him on photoirradiation using a halogen lamp. The spectra were recorded at 1 min interval starting from the beginning of irradiation for 6 min.

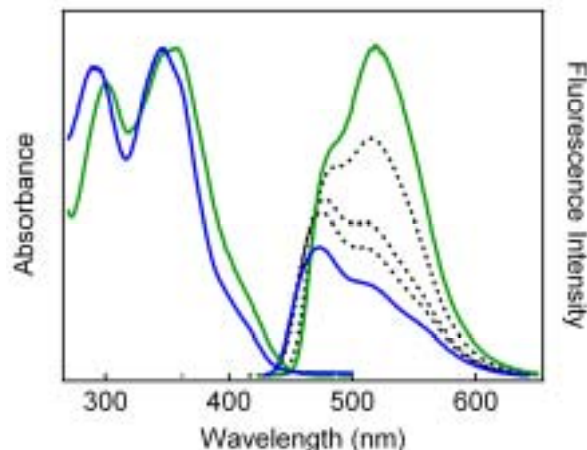


Fig. 2 Absorption and fluorescence spectra of DMSO solutions of $[\text{Zn}(\text{hqxc})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ without Him (green lines) and with Him (blue lines); the concentration of the Zn complex is 3.3 mg/mL, and the molar ratio of DMSO:Him:Zn complex is $2 \times 10^3:7:1$. Dotted lines indicate fluorescence spectral changes when molar ratios of Him:Zn complex are 1.8:1, 3.5:1 and 5.3:1.

の測定を行い、Job プロットを作成した。Him のプロトンに由来するシグナルは、錯体共存下で大きく低磁場側にシフトするが、そのシフト変化量と Him のモル分率の積を Him のモル分率でプロットすると、Him が 0.67 のとき、つまり Him と亜鉛錯体のモル比が 2 : 1 のときに極大を与える (Fig. 3)。この Job プロットが急峻な変化で極大値を与えることは、Him が大きな結合定数 (K_i) をもって亜鉛錯体と結合することを示唆する。実際、結合定数を求めるために、 $^1\text{H-NMR}$ 滴定曲線の非線形回帰を試みたが、リーズナブルなフィッティングは得られず、 K_i は $^1\text{H-NMR}$ 滴定の限界を超える大きな値 ($\log K_i > 5$) であると考えられる。

以上より、Him の亜鉛錯体軸位への結合が、面内配位子での ESIPT 効率を低下させる一方、効率が悪いながら生成したケト型が赤色を呈するものと考えている。Him の塩基としての効果を検証するため、 pK_b の異なる Him 置換体を用いて行った結果についても報告する予定である。

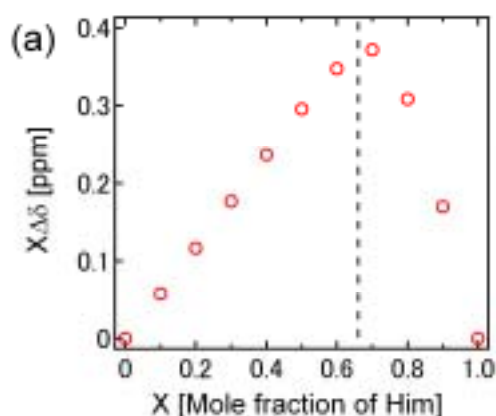


Fig. 3 Modified Job's plot for the Him binding to Zn-hqxc complexes obtained on the basis of $^1\text{H-NMR}$ data.

1) K. Sakai, S. Takahashi, A. Kobayashi, T. Akutagawa, T. Nakamura, M. Dosen, M. Kato, U. Nagashima, *Dalton Trans.*, **39**, 1989 (2010).