

励起状態プロトン移動由来の発光を示すZn(II)錯体の励起状態と発光機構の解明

¹北大院総合化学, ²北大院理, ³京大ESICB

○蝦名昌徳¹, 岩佐豪^{2,3}, 武次徹也^{2,3}

Computational Approach to Excited State Intramolecular Proton Transfer (ESIPT) Emission Mechanism of Zn(II) complex

○Masanori Ebina¹, Takeshi Iwasa^{2,3}, Tetsuya Taketsugu^{2,3}

¹ Graduate School of Chemical Sciences and Engineering, Hokkaido University, Japan

² Department of Chemistry, Faculty of Science, Hokkaido University, Japan

³ Elements Strategy Initiative for Catalysts and Batteries (ESICB), Kyoto University, Japan

【Abstract】 Photoluminescence associated with an excited state intramolecular proton transfer (ESIPT) has attracted many attentions due to its unique photophysical properties such as dual emission that originate from an isomerization via ESIPT through intramolecular hydrogen bonds. Many organic fluorescent molecules are known to show ESIPT emissions, sometimes generating a white light. In contrast, only a few Zn complexes have been known to show ESIPT emissions. In particular, $[\text{Zn}(\text{hqxc})_2(\text{L})_2]$ (hqxc = 3-hydroxy-2-quinoxalinecarboxylate, L = dimethylsulfoxide or pyridine or water) shows an ESIPT emission that can be switched by changing the axial ligand (L) in a solid state. However, the emission mechanism remains unclear. In this work, we perform geometry optimizations for excited states of $[\text{Zn}(\text{hqxc})_2(\text{L})_2]$ by using TDDFT calculations with Gaussian09 at the level of B3LYP/SDD (Zn) and cc-pVDZ (H, C, N, O, S). From the results, it is suggested that ESIPT emission is caused by tautomerizations in one hqxc ligand on the S_1 state. The S_1 state is mainly characterized by $\pi\pi^*$ (HOMO \rightarrow LUMO) transition.

【序】 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、異性化した構造由来の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いる [1]。また、固体状態だけでなく溶液状態でも同様の現象が見られるが、溶媒の pH や極性、金属イオンの捕捉によって異性化反応が制御可能であることから、有機 EL 材料やセンサー材料を始めとする幅広い応用が期待されている [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^{2+} 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 (Fig. 1)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

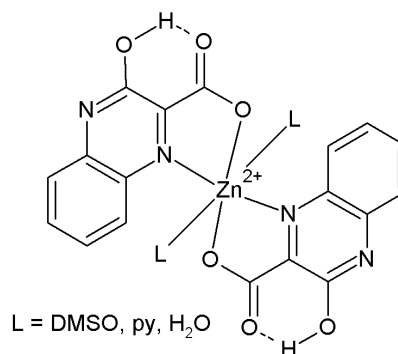


Fig. 1 Scheme of $[\text{Zn}(\text{hqxc})_2(\text{L})_2]$

とで制御でき、固体状態で $[\text{Zn}(\text{hqxc})_2(\text{DMSO})_2]$ は二重発光、 $[\text{Zn}(\text{hqxc})_2(\text{py})_2]$ はケト体由来の発光、 $[\text{Zn}(\text{hqxc})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ はエノール体由来の発光を示すと推定されている (Fig. 2) [3]。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(II) 錯体にすることで ESIPT 由来の発光が見られることが報告されている。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、理論計算によって hqxcH が錯体化することで ESIPT 由来の発光を示す理由、および 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。

【計算方法】 単結晶 X 線構造解析結果が知られている hqxcH 配位子と $[\text{Zn}(\text{hqxc})_2(\text{DMSO})_2]$ 、 $[\text{Zn}(\text{hqxc})_2(\text{py})_2]$ 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。Zn(II)錯体に対しては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・考察】 実験的に、hqxcH 配位子単体では ESIPT 由来の発光が観測されず Zn(II)錯体にすることで ESIPT 由来の発光が見られることが報告されていたが、本計算により、錯体形成に伴い hqxcH 配位子の構造が Lactam 体から Lactim 体へと変化することがその要因であることが分かった (Fig. 3)。hqxcH 配位子が Zn に配位することで配位子の電子密度が減少し、ケト体からの発光がより観測されやすくなったことが示唆された。

$[\text{Zn}(\text{hqxc})_2(\text{DMSO})_2]$ の S_1 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_1 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. 4)。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。

【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).

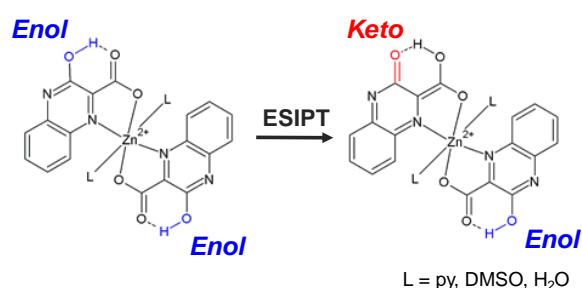


Fig. 2. Enol-Keto isomerization via ESIPT.

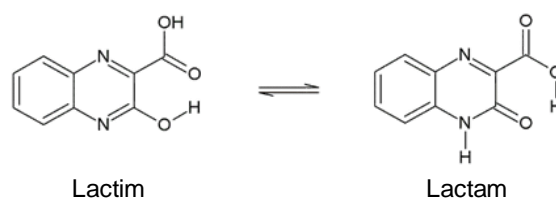


Fig. 3. Tautomerization in hqxcH.

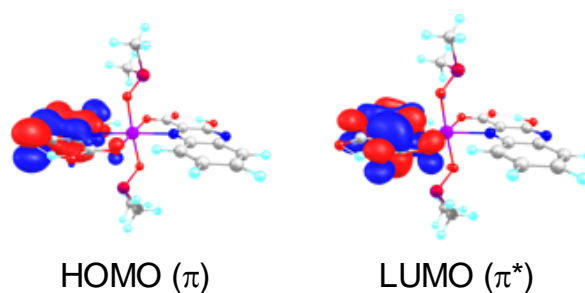


Fig. 4. HOMO and LUMO of $[\text{Zn}(\text{hqxc})_2(\text{DMSO})_2]$.