

## 励起プロトン移動由来発光性亜鉛錯体の配位子の発光挙動に関する理論的研究

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

○蝦名昌徳<sup>1</sup>, 岩佐豪<sup>1,2,3</sup>, 武次徹也<sup>1,2,3</sup>

### Excited states of a free hqxcH molecule that shows Excited State Intramolecular Proton Transfer (ESIPT) emission via coordination

○Masanori Ebina<sup>1</sup>, Takeshi Iwasa<sup>1,2,3</sup>, Tetsuya Taketsugu<sup>1,2,3</sup>

<sup>1</sup> Graduate School of Chemical Sciences and Engineering, Hokkaido University, Japan

<sup>2</sup> Department of Chemistry, Faculty of Science, Hokkaido University, Japan

<sup>3</sup> 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, but only a few transition metal complexes have been known. In particular,  $[\text{Zn}(\text{hqxc})_2(\text{DMSO})_2]$  (hqxc = 3-hydroxy-2-quinoxalinecarboxylate, DMSO = dimethylsulfoxide) shows an ESIPT emission in a solid state. In this study, we focus on i) the structural change of the hqxcH ligand, ii) the emission mechanism of  $[\text{Zn}(\text{hqxc})_2(\text{DMSO})_2]$  and iii) the role of the zinc atom. Geometry optimizations are performed for excited states of the hqxcH ligand and  $[\text{Zn}(\text{hqxc})_2(\text{DMSO})_2]$  by using TDDFT calculations with Gaussian09 and Gaussian16 at the level of M06/cc-pVDZ. From the results, it is suggested that the zinc atom prompts the structural change of the hqxcH ligand from the *Lactam* form to *Enol* form, and both phosphorescence and fluorescence via ESIPT.

**【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、異性化前後の構造からの発光が補色の関係であれば、二重発光に基づいた白色光を生成でき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 由来の発光を示す遷移金属錯体としては報告件数がわずかである。中でも  $\text{Zn}^{2+}$  に対して hqxc (3-hydroxy-2-quinoxalinecarboxylate)配位子 2 分子、DMSO (dimethylsulfoxide)分子 2 分子が配位した六配位八面体型の  $[\text{Zn}(\text{hqxc})_2(\text{DMSO})_2]$  (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 *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、 $[\text{Zn}(\text{hqxc})_2(\text{DMSO})_2]$ 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  $[\text{Zn}(\text{hqxc})_2(\text{DMSO})_2]$ 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)。しかし、(1) hqxcH 配位子が *Lactam* 体では ESIPT 由来の発光を示さないこと、(2)  $[\text{Zn}(\text{hqxc})_2(\text{DMSO})_2]$  の発光機構、および (3) Zn 原子の役割について詳しくは分かっていない。そこで本研究では、理論計算によって hqxcH 配位子や Zn(II) 錯体の励起状態や発光機構を調べることで、上記の3つの点に関して考察する。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。

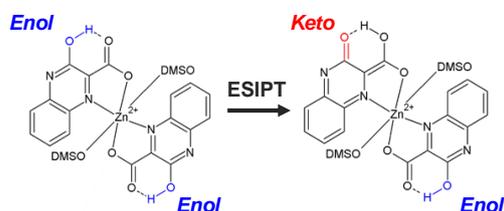


Fig. 1 Eno-Keto isomerization via ESIPT.

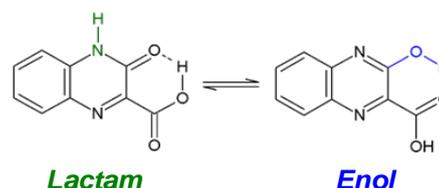


Fig. 2 Tautomerization in hqxcH.

【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  $[\text{Zn}(\text{hqxc})_2(\text{DMSO})_2]$  に対し、M06/cc-pVDZ 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。T<sub>1</sub> 状態の構造最適化では非制限法 DFT 計算を行った。単量体を対象に、Gaussian 09 を用いて計算を行った。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・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 S<sub>1</sub> 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。この異性体の不安定化は S<sub>1</sub> 状態だけでなく、T<sub>1</sub> 状態でも同様に見られた。また、T<sub>1</sub> 状態では *Lactam* 体の安定構造が得られ、発光エネルギーが 1.95 eV となり、実験値 2.34 eV と近いことから、リン光由来の発光を示していることが考えられた。

$[\text{Zn}(\text{hqxc})_2(\text{DMSO})_2]$  に対して同様に計算を行ったところ、S<sub>1</sub> 状態では *Keto-Enol* 体の安定構造が得られ、そのときの発光エネルギーは 2.27 eV ( $f = 0.0752$ ) となり、実験値 2.35 eV と近い値が得られた。分子軌道の解析から、発光に関与する S<sub>1</sub> 状態は異性化した hqxc 配位子に局在した HOMO-LUMO 遷移 ( $\pi\pi^*$ ) の寄与が大きいことが分かった。一方、T<sub>1</sub> 状態では *Enol-Enol* 体および *Keto-Keto* 体の安定構造が得られ、発光エネルギーはそれぞれ 2.99 eV、2.23 eV となり、実験値 2.58 ~ 2.92 eV と 2.35 eV と良い一致を示した。差電子密度解析と分子軌道解析から 2 つの hqxc 配位子に局在した HOMO-LUMO 遷移 ( $\pi\pi^*$ ) の寄与が大きいことが分かった。この結果から *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ることから、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、さらにリン光を促すことであることも計算結果から示唆された。

#### 【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).