

## ビス(ジピリナト)錯体のフロンティア軌道の金属イオン種依存性 についての理論研究

阪大院基礎工

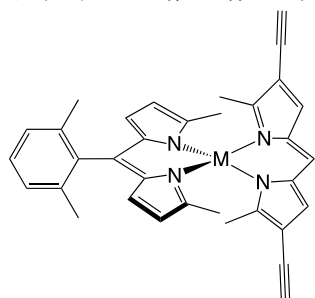
○青木笙悟・北河康隆・多田隼人・江良伊織・中野雅由

### Theoretical Study of Metal Ion Effect on Frontier Orbital of Bis(dipyrinato) Complexes

○Shogo Aoki, Yasutaka Kitagawa, Hayato Tada, Iori Era, Masayoshi Nakano  
*Department of Materials Engineering Science, Graduate School of Engineering Science,  
Osaka University, Japan*

**【Abstract】** Recently, it has been reported that some bis(dipyrinato)zinc(II) complexes exhibit strong absorption and emission bands in the visible light region, so that they are expected to be promising compounds for functional materials. Our group has investigated a mechanism of such high quantum yield of a series of those complexes. We have already found that the frontier orbitals of those complexes distribute in the same dipyririn ligand and the high quantum yield originates in a ligand-ligand charge transfer (LLCT). On the other hand, it is also reported that the quantum yield is drastically decreased if the zinc(II) is substituted for copper(II). In this study, therefore, we investigate an effect of the metal ions on the optical properties with model structures involving other metal ions by density functional theory (DFT) and time-dependent DFT calculations. From the results, differences in their electronic structures and optical properties are discussed.

**【序】** 近年、いくつかのビス(ジピリナト)亜鉛(II)錯体において、可視光領域で強い吸収や蛍光を示すものが報告されており、光機能性材料としての応用が期待されている[1]。我々のグループではこれまで、これらの錯体の光特性と電子状態との関係を量子化学計算により解明することを試みてきた。その結果、それらの錯体のフロンティア軌道が同じジピリン配位子に分布しており、高い量子収率が配位子-配位子電荷移動(LLCT)に由来していることが明らかとなった。またそれらの錯体の軌道エネルギー準位は置換基の種類に依存しており、置換基を変化させることで光物性を制御できることが示唆されている[1,2]。一方で中心金属の亜鉛(II)を銅(II)に置き換えると蛍光量子収率が大幅に減少することが報告されている[3]。そこで本研究では、他の金属イオンを含むモデル構造を構築し、密度汎関数理論(DFT)および時間依存(TD)DFT計算を行うことで、金属イオンが光学的性質に与える影響を考察した。

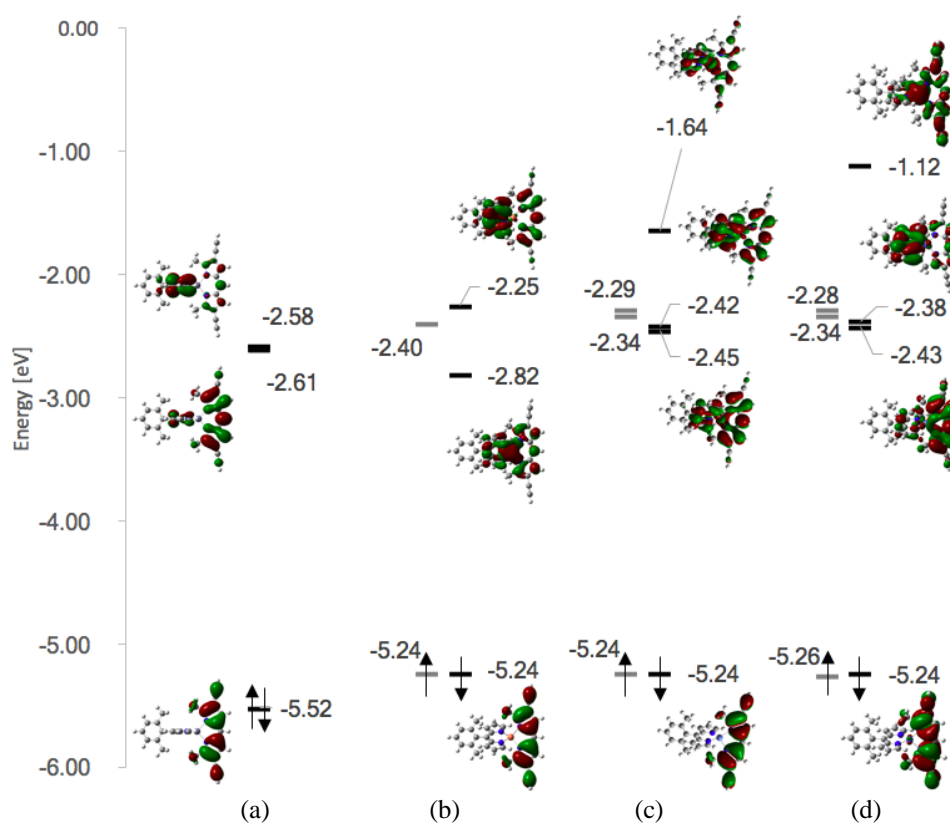


**Fig.1** Structure of model complex.

【計算方法】モデル錯体は、実際に蛍光を発する実在亜鉛(II)錯体の基本骨格を参考にし、そこに他の2価の金属イオン(銅、ニッケル、コバルト)を導入することにより構築した(Fig. 1)。すべての計算で汎関数としてB3LYP法を、基底関数として6-31G\*を使用した。まず基底状態の構造最適化を行い、TD-B3LYP計算により励起状態を求め吸収スペクトルを算出した。プログラムはGaussian09を用いた。

**【結果・考察】**計算されたモデル錯体のフロンティア軌道の準位図を Fig.2 に示した。まず、亜鉛錯体のフロンティア軌道を見ると、HOMO と LUMO の両方がエチニル基まで広がった配位子の軌道であることが確認できた。これは、光吸収に伴う HOMO から LUMO 遷移と LUMO から HOMO への脱励起である蛍光の両方が亜鉛錯体中の同じリガンド (LLCT) 内で起こることを意味している。一方、銅錯体のフロンティア軌道を見ると、LUMO は配位子の軌道ではなく、銅の空の d 軌道であった。したがって、LUMO から HOMO への脱励起は配位子内 (LLCT) ではなく、配位子と銅との間 (MLCT) で起こることが確認できた。実際に銅錯体において TD-DFT 計算を実行したところ、HOMO-LUMO 遷移の振動子強度は亜鉛錯体に比べ大きく減少しており、LUMO が d 軌道となり、脱励起が配位子内から金属-配位子間へと変化することにより蛍光が失活することが示唆された。

他方、コバルトとニッケルを導入した錯体のフロンティア軌道を見ると、亜鉛と同様に HOMO と LUMO の両方がエチニル基まで広がった配位子の軌道であった (Fig. 2)。これは、コバルトやニッケルの空の d 軌道が、銅とは違い配位子の空軌道よりもエネルギー的に不安定であるためである。結果として、HOMO-LUMO 間の遷移は同じ配位子内での LLCT となることが示された。これらの結果より、配位子の軌道エネルギーのみならず、金属イオンの軌道エネルギーとの相対関係も蛍光特性の設計に重要であることが示された。



**Fig. 2** Orbital energy of the (a)Zn, (b)Cu, (c)Ni and (d)Co complexes.

**【参考文献】**

- [1] S.Kusaka et al., *Chem. Asian. J.*, **7**, 907 (2012).
- [2] M. Asaoka et al., *Polyhedron*, **136**, 113 (2017); *Chem. Lett.*, **46**, 536 (2017).
- [3] R. Toyoda et al., The 64th Conference of Japan Society of Coordination Chemistry, 2014.