



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Theoretical Study on the Excited States and Emission Mechanisms of Metal Complexes with Multiple-Emissions [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	蝦名, 昌徳
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(理学)
Dissertation Number	甲第13668号
Issue Date	2019-03-25
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/74134
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/
Type	doctoral thesis
File Information	Masanori_Ebina_abstract.pdf, 論文内容の要旨



学 位 論 文 内 容 の 要 旨

博士の専攻分野の名称 博士（理学） 氏名 蝦 名 昌 徳

学 位 論 文 題 名

Theoretical Study on the Excited States and Emission Mechanisms of Metal Complexes with Multiple Emissions

(多重発光を示す金属錯体の励起状態と発光機構に関する理論的研究)

分子に紫外光を照射したとき、一成分のみが関与する単一発光を示すものが多く報告されているが、複数の成分が関与する多重発光を示す分子も知られている。多重発光を示す要因は大きく二つに分けることができる。一つは、励起分子はすべて最低励起状態へと遷移してから発光するという *Kasha 則* に従わず、エネルギーギャップが大きいことからより低い励起状態への遷移が抑制され、高い励起状態からの発光も関与する場合である。これはアズレンやナフタレン誘導体に見られ、最低励起状態と高い励起状態からの発光による多重発光を示す。もう一つは、分子内もしくは分子間相互作用により最低励起状態で複数の安定構造が存在し、それらが発光に関与する場合である。例えば、ピレン誘導体では、溶液状態で単分子だけでなく二量体を形成することで、単分子とエキシマー由来による多重発光を示すことが知られている。多重発光を示す有機化合物はレシオメトリック測定を始めとするバイオイメージングやセンサー材料、さらには白色光を目指した有機 EL 材料などへの応用に期待されている。

一方、有機―無機ハイブリッド系である金属錯体は、重原子効果によって蛍光だけでなくリン光を示すことが知られている。リン光は、酸素消光や有機 EL 発光効率が高いなど有機化合物とは異なる利点を持ち、酸素センサーや有機 EL 材料への応用も期待され、同様に多重発光を示す金属錯体の開発も注目されている。しかし、上述した二つの要因による多重発光を示す金属錯体の開発にはまだ検討の余地がある。

近年、分子理論の発展と計算機の発達により、量子化学計算は化学事象を説明する重要なツールの一つとして利用されるようになり、金属錯体の光物性についても電子励起状態を調べることで光反応素過程の理解も進んできた。有機化合物とは異なり、金属錯体の励起状態は金属原子が関与していることでより複雑化することから、多重発光を示す金属錯体の分子設計に向け、励起状態や発光機構、金属原子の役割についての理解が必要である。

本学位論文では、多重発光を示す新規金属錯体の開発に向けて、異なる二つの要因による多重発光を示す金属錯体を対象に、時間依存密度汎関数法 (TDDFT) に基づき理論計算を行い、励起状態や発光機構の解明を目指した理論研究を行った。

本学位論文は四章で構成される。第一章は **General Introduction** として金属錯体の電子励起状態と多重発光、理論計算の手法である密度汎関数法、時間依存密度汎関数法について記した。第二章では、金-チオール錯体で保護された金 25 量体クラスターについての理論研究について記述し、第三章では、分子内水素結合を有する Zn(II) 錯体についての理論研究について記述した。最後に第四章で本学位論文の総括を行っている。

第二章では、Kasha 則に従わない機構により多重発光を示す、金-チオール錯体で保護された金 25 量体クラスター ($[\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}]^+$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{EtPh}$)) に対し、電子励起状態と発光機構の解明を行った。保護された金クラスターはバルク状態とは異なり、触媒機能や発光機能を示す。近年報告されている実験結果から、表面保護配位子の存在に関わらず金 25 量体クラスターの発光は主に 3 種類 (1.1, 1.55, 2.48 eV) に分類されると考えられる。この発光機構としては、金クラスター内の sp-d バンド間遷移と sp バンド内遷移による機構、または金クラスターの Au_{13} コアと表面保護配位子の部分のそれぞれが関与した機構が提案されている。また、最近の計算結果から 1.1 eV の発光は S_1 状態からのものと推測されるが、全ての発光機構については未だ明らかにはなっていなかった。

励起状態の計算結果から、1.1 eV の発光は先行研究と同様に S_1 状態からの発光であることが示唆されたが、2.48 eV の発光は S_7 状態由来によるものと新たに推定された。 S_7 状態では 2 つの異なる安定構造が得られ、一方の構造では S_7 状態と S_6 状態間に大きなエネルギーギャップが生じている。金 25 量体クラスターについてはこの構造からの発光が示唆されたことから、多重発光を示す金属錯体の条件としては、異なる励起状態を作り出すことが重要であると結論づけた。

第三章では、最低励起状態で複数の安定構造が発光に関与し、多重発光を示すケースを扱った。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。ESIPT 由来の発光をうまく組み合わせることで、多重発光を引き起こすことができる。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が、中でも Zn^{2+} に対して hqxc (3-hydroxy-2-quinoxalinecarboxylate) 配位子 2 分子、DMSO (dimethylsulfoxide) 2 分子が配位した六配位八面体型の $[\text{Zn}(\text{hqxc})_2(\text{DMSO})_2]$ (Zn-hqxc 錯体) は固体状態で ESIPT 由来の多重発光を示すことが知られている。hqxcH 配位子単体だけでは ESIPT 由来の発光を示さないことも知られており、これは hqxcH 配位子は、単体では *Lactam* 体である一方で Zn-hqxc 錯体では *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。しかし、錯体形成前後の配位子の構造と ESIPT 由来の発光の関係性や、 Zn(II) 錯体中での Zn 原子の役割について詳しくは分かっていなかった。

hqxcH 配位子単体の計算結果から、*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_1 状態と基底状態の近いところでみられ、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。また、 Zn-hqxc 錯体の励起状態ではプロトン移動による異性化した安定構造が複数見つかり、この安定構造による多重発光を示していることが分かった。さらに、 Zn-hqxc 錯体の発光は、ESIPT 由来の異性化反応を引き起こす hqxcH 配位子の励起状態由来であった。これらの結果から、ESIPT 由来の異性化反応を起こしつつ配位子由来の発光を引き起こすような配位子を用いることができれば、多重発光を示す金属錯体を設計できると考えられる。

第四章では、本研究によって得られた知見を総括するとともに、多重発光を示す新規金属錯体の開発に向けた設計指針について述べている。

以上のように、本学位論文では理論計算に基づき、二つの異なる要因による金属錯体の多重発光について電子励起状態や発光機構を調べ、微視的機構を明らかにした。本研究によって得られた知見は、多重発光を示す新規金属錯体の分子設計の指針として役立つことが期待される。