

論文の内容の要旨

論文題目 Design, Synthesis, and Photophysical Properties of Functional Polyimine Ligands and Their Metal Complexes (機能性ポリイミン配位子とその金属錯体の設計, 合成, および光物性)

氏名 崔 昌 植

1. 緒言

有機蛍光物質は、昔からその蛍光特性を利用した光トレーサーなどとして数多く使われている。しかし、近年、医療分野や光電子分野で高い機能性を持つ蛍光物質が注目を集めている。これは、単に強い蛍光を示すだけでなく、例えば、特定の基質に選択的に結合するなどの機能性を合わせ持つために、新しい分野での応用が可能になったためと考えられる。本研究では、金属配位部位を有する新規な蛍光化合物を設計・合成し、金属との相互作用を介して蛍光特性の制御や特異な励起状態特性を発現させ、蛍光化合物への金属配位能付与が新規な機能性開発のための有用な方法論となることを示すことを目的とした。具体的には、1,10-phenanthroline と同じイミン配位子部位を持つ 7-aminodipyrido[3,2-*a*:2',3'-*c*]phenazine(7-aminodppz)を対象とし、その合成と金属配位に基づく様々な光機能性について検討した。この化合物の特徴は、キレート部位に様々な金属イオンが配位することによって、蛍光部位の発光を制御できること、およびアミノ基の反応性を利用して各種の機能性グループを導入することにより、dppz が関与する励起状態からの効率の良い電子/エネルギー移動系の設計が可能という点にある。

2. 置換 dipyrido[3,2-*a*:2',3'-*c*]phenazine(dppz)の合成と蛍光特性

金属配位部を有する蛍光化合物は、金属イオンとの相互作用によりその蛍光特性の制御が可能となり、蛍光のスイッチングやセンシングへの応用が期待される。このためには、金属配位

にともなう変化が効率良く蛍光部位に伝達される分子構造を必要とするが、蛍光部位の修飾はしばしば蛍光収率の低下をもたらす。本研究では、蛍光性の 2-aminophenazine にピリジン環が縮環した 7-aminodppz を設計分子としたが、この化合物は 1,10-phenanthroline と同じポリイミン型キレート部位を持つ。

7 位に置換基を持つ dppz 誘導体は、1,10-phenanthroline の酸化で得られる 1,10-phenanthroline-5,6-dione と置換 1,2-diaminobenzene との縮合により合成した(図 1)。得られた化合物は、ジクロロメタン中でいずれも 380nm から 500nm 付近に主に $\pi\pi^*$ 遷移に由来する吸収を示す。このうち、アミノ基もしくはジエチルアミノ基を持つ誘導体が 500-550nm 付近に比較的強い蛍光を示し、金属配位部位を持つ新規な蛍光化合物となることが確認された(表 1)。アセトニトリル中で 7-aminodppz は、430nm 付近に吸収極大、530nm 付近に蛍光極大を示した。蛍光極大で測定した励起スペクトルは、吸収スペクトルと良く一致し、単分子の最低励起状態からの蛍光であると結論した。次にアセトニトリル中での各種金属イオンの効果について検討した(図 2)。7-aminodppz に二価金属イオンである Mg^{2+} や Ca^{2+} が共存すると蛍光の低エネルギー側へのシフトが起き、遷移金属である Cu^{2+} が共存すると蛍光の消光が起きた。これらの蛍光応答は、イミン型配位部への金属配位によることが確認された。しかし、アルカリ金属である Na^+ の場合、 Na^+ を 2 当量まで添加しても、吸収や蛍光の変化が見られなかった。

以上、7-aminodppz は共存する金属イオンの種類により、蛍光応答が異なることが明らかとなり、蛍光化合物に金属配位能を付与することで、その蛍光物性の制御が可能となることを明らかにした。

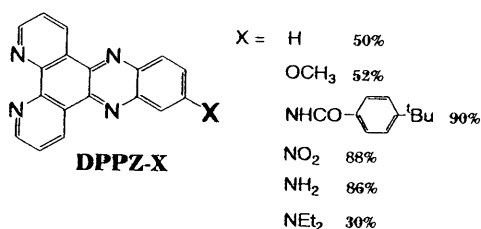


図1. DPPZ-X 構造

表 1. ジクロロメタン, 25°C中 dppz誘導体の吸収極大と蛍光極大

X	λ_{abs}	λ_{em} (Φ)
H	380	no emission
OCH ₃	400	422(0.03)
NHCOPh-tBu	406	439(0.05)
NO ₂	500	no emission
NH ₂	428	517(0.24)
NEt ₂	476	554

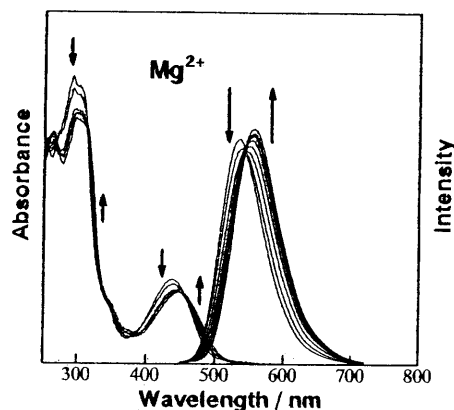


図 2. アセトニトリル, 25°C中 Mg^{2+} イオンの添加による 7-aminodppz($1.44 \times 10^{-5} M$)の吸収と蛍光スペクトルの変化
 absorption: 0-0.5 eq., fluorescence: 0-2 eq.

3. アミド型 Ru(II)ポリイミン錯体の合成とその光特性

Ru(II)ポリイミン錯体は、配位子部位に励起電子が局在化した $^3\text{MLCT}$ 状態から特徴的な発光を示し、その特異な励起状態からの電子/エネルギーなど光増感部位としての機能が注目を集めている。7-aminodppz をポリイミン配位子として用いることは、光増感部位である Ru(II)ポリイミン錯体から 7-aminodppz の励起状態を介しての電子/エネルギー移動系の構築に有効と考えられる。

Ru(II)に蛍光性の 7-aminodppz が配位した $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(7\text{-aminodppz})]^{2+}$ は、 $^3\text{MLCT}$ 状態からの発光も 7-aminodppz 由来の蛍光も示さないが、アミノ基をアミド化すると $^3\text{MLCT}$ 状態からの発光を示すことが明らかになった。そこで、 $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(7\text{-aminodppz})]^{2+}$ の 7 位アミノ基を利用して、様々な構造を持つユニットをアミドで結んだ単核錯体および二核錯体を比較的良好な収率で合成し (図 3)、その光特性をアセトニトリル中 25°C で測定した。いずれも 400nm から 500nm 付近に MLCT 吸収帯を示し、440nm 励起により 610nm 付近に $^3\text{MLCT}$ 状態からの発光を示した。

$[\text{RuAT}]^{2+}$ 、 $[\text{RuAC}]^{2+}$ いずれも $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ とほぼ同程度の強さの発光を示したが、 $[\text{RuAQ}]^{2+}$ では発光が大きく低下し、アミド結合を介してアントラキノン部位への電子/エネルギー移動が起きることが示された。 $[\text{RuAC}]^{2+}$ (-0.93 V vs. SCE) と $[\text{RuAQ}]^{2+}$ (-0.94 V vs. SCE) の第一還元電位はほぼ同程度であり、シアノフェニルおよびアントラキノン部位はいずれも同程度の電子受容性を持つと考えられるが、 $[\text{RuAQ}]^{2+}$ のみで消光がみられたことは、アントラキノンの励起三重項へのエネルギー移動が関与することを示唆するものといえる。また、フェニレンを介して二つのアミド結合でアントラキノンを経由して結合した $[\text{RuAPQ}]^{2+}$ や二核錯体 $[\text{Ru}_2\text{AP}]^{4+}$ 、 $[\text{Ru}_2\text{AE}]^{4+}$ では中程度の消光が認められた。

以上、7-アミド置換 dppz を介しての光エネルギー移動が効率良く起きることが明らかとなり、Ru(II)ポリイミン錯体を光増感部位とする光エネルギー移動系構築に有効であることを示した。

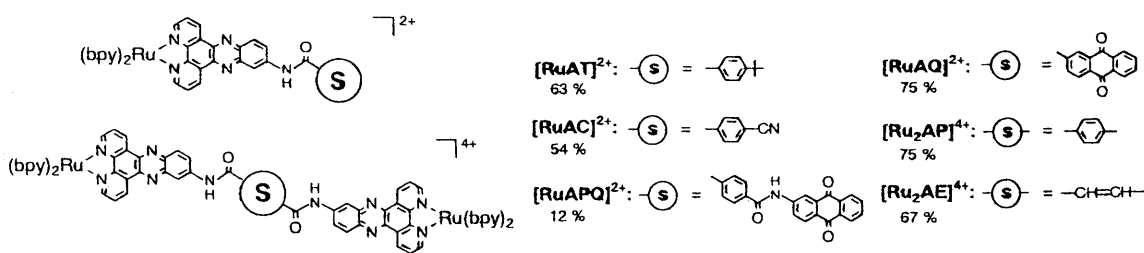


図 3. アミド型 Ru(II) 錯体

4. イミン型二核 Ru(II)錯体の合成とその光特性

dppz 配位子が電子/光エネルギー移動系の構築に有効なことから、図 4 に示すように dppz 末端の-COPh とジアミノ化合物とを縮合するという方法で、共役系の架橋配位子を持つ新規な二核 Ru(II) ポリイミン錯体を合成した。この方法の特徴は、一段の縮合により比較的良好な収率で目的の二核錯体が得られることであり、ジアミン化合物の種類により架橋配位子内のエネルギー/電子移動過程を制御できるという点にある。イミン結合で結んだ化合物を図 5 に示す。いずれの錯体も、450nm 付近に MLCT 吸収を示すが、その長波長側は大きなすそを引いている。イミン結合ではなくアミド結合で結んだ二核錯体では、このようなすそは観測されないことから、イミド結合型錯体では架橋配位子内の共役系がのびているものと考えられる。一方、アセトニトリル中 25°Cでの単核錯体、アミドで結合した二核錯体、および $[\text{Ru}_2\text{IP}]^{4+}$ の発光は、ほぼ $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{dppz-co-ph})]^{2+}$ と同じであったが、二核錯体 $[\text{Ru}_2\text{IQ}]^{4+}$ では大きく消光され、 $[\text{Ru}_2\text{ID}]^{4+}$ では発光が観測されなかった。これは、イミン型二核錯体の架橋配位子の連結部が、電子受容性の高いアントラキノンやジイミドの場合、Ru(II)ポリイミン由来の発光が効率良く消光されることを示している。 $[\text{Ru}_2\text{IQ}]^{4+}$ についてその発光特性を詳細に検討した結果、Ru(II)ポリイミン増感部位での光励起により、イミン結合を介して架橋配位子内にのびた共役軌道を介してアントラキノン部位への励起エネルギー/電子移動が起きていることを明らかにした。

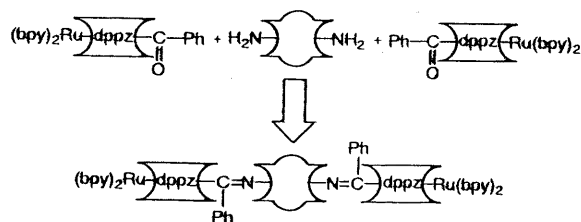


図 4. 合成戦略

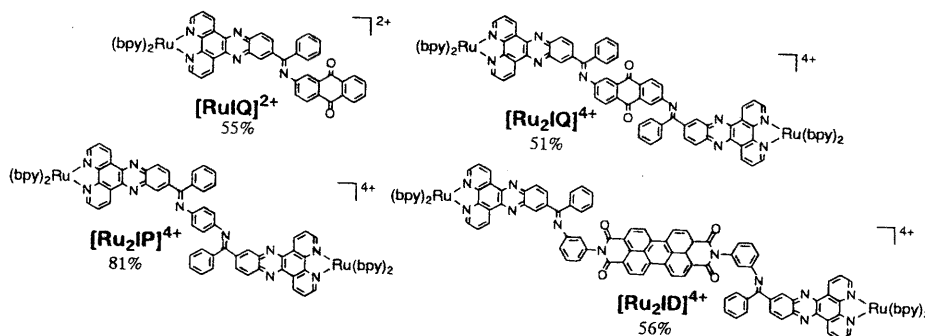


図 5. イミン型 Ru(II) 錯体