

様 式 C - 19、F - 19、Z - 19 (共通)

科学研究費助成事業

研究成果報告書



平成 27 年 5 月 29 日現在

機関番号：12102

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2012～2014

課題番号：24350020

研究課題名(和文)多座配位型ジピリンー典型元素錯体の合成および自在構造変換と機能発現

研究課題名(英文) Synthesis and controllable structural interconversions of multidentate dipyrroin-typical element complexes

研究代表者

鍋島 達弥 (NABESHIMA, Tatsuya)

筑波大学・数理物質系・教授

研究者番号：80198374

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,300,000円

研究成果の概要(和文)：高い光安定性と優れた発光特性をもち、バイオイメーキングの蛍光標識剤やレーザー色素、電気化学発光素子、太陽電池などへの応用が期待される有機分子の合成およびその特性についての基礎的研究を行った。特にジピリンと呼ばれる分子にケイ素、ゲルマニウム、スズなど、様々な元素を導入することで、これまでにない優れた特性を持つ分子を数多く合成した。さらにホウ素錯体にチオフェンを導入した鎖状ホウ素錯体や、大環状ホウ素錯体を設計・合成し、新しい発光性素子となる分子を開発した。

研究成果の概要(英文)：In this study we investigated organic molecules that would be applied for a fluorescent unit for bioimaging, laser dyes, electrogenerated chemiluminescence materials, photovoltaic cells, etc. In particular, we have synthesized dipyrroin complexes with silicon, germanium, tin, etc. to develop novel luminescent molecules with excellent photophysical properties. In addition, linear dipyrroin-boron complexes bearing thiophene units and macrocyclic dipyrroin-boron complexes were prepared to create a new series of luminescent molecular devices.

研究分野：超分子化学

キーワード：超分子化学 発光性分子 典型元素錯体 応答性

1. 研究開始当初の背景

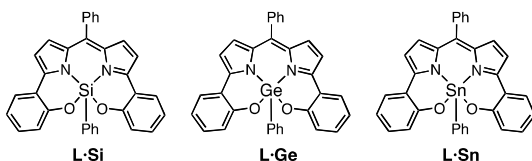
本研究を開始した当時、ジピリンのホウ素錯体である BODIPY は、すでにその高い光安定性と優れた発光特性が注目され、バイオイメージングの蛍光標識剤、レーザー色素、電気化学発光素子、太陽電池など、光機能分子の重要なユニットとして非常に幅広い分野で研究されていた。しかしそのホウ素錯体のほとんどは BF_2 錯体で、ホウ素原子に直接置換基を導入することで光学特性を制御した例や BF_2 錯体を環状構造などの特異な構造に組み込んで機能化した分子システムの例は非常に限られていた。また、ホウ素以外の錯体として、遷移金属錯体や典型元素錯体が知られているが、その研究例は非常に少なく、 BF_2 錯体に匹敵する機能を持つ分子は報告されていない状況であった。

2. 研究の目的

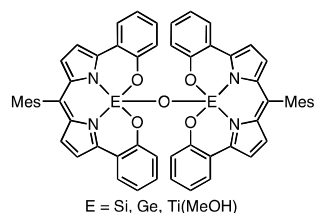
本研究ではジピリン典型元素錯体群を合成し、中心元素の特徴を活かした構造規制あるいは構造変換による新規な機能の発現や機能のオン・オフが可能な新機軸の分子系を構築することを目的とした。これまで基礎的知見が得られている N_2O_2 型ジピリンや環状構造をもつオリゴジピリンなどを基本構造に選び、中心元素の配位数の違いを活かした構造変換や、構造のコンホメーションや次元の変換にも着目して、高い光機能や認識能などをもつジピリン典型元素錯体の創出を目指す。

3. 研究の方法

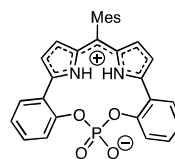
(1) 当研究室では、2つのフェノール部位を持つ N_2O_2 型の四座配位ジピリンを用いることで、BODIPY の類縁体となるジピリンケイ素錯体 ($\text{L} \cdot \text{Si}$) を合成することに成功している。本研究では、 N_2O_2 型ジピリン配位子を用いて、ジピリンのゲルマニウム、スズ錯体 ($\text{L} \cdot \text{Ge}$, $\text{L} \cdot \text{Sn}$) をそれぞれ合成し、中心元素と分光特性との関係を明らかにした。



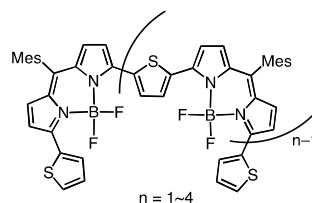
(2) ジピリンケイ素錯体のケイ素を酸素架橋したシロキサンは、ケイ素酸素結合の解離、生成に伴い蛍光特性が変化することがわかっている。シロキサンの類縁体としてゲルモキサンを合成し、シロキサンとの比較を行った。また、同様に酸素架橋したチタン錯体を合成した。



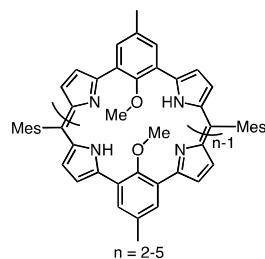
(3) N_2O_2 型ジピリン配位子のリン錯体の合成を試みたところ、予想に反してリン酸フェノールエステル部位を有する双性イオン型のジピリンが生じた。生じた双性イオン型ジピリンは興味深い蛍光特性を示したため、詳細に検討した。



(4) 近赤外長域に蛍光を示す色素を目指して、BODIPY をチオフェンで架橋した共役オリゴマーを合成した。



(5) メタフェニレンで架橋した環状オリゴジピリン配位子を BF_2 錯体とすることで、環状 BODIPY オリゴマーを合成した。



4. 研究成果

(1) N_2O_2 型ジピリン配位子と 14 族元素の塩化物を反応させることで、 $\text{L} \cdot \text{Si}$, $\text{L} \cdot \text{Ge}$, $\text{L} \cdot \text{Sn}$ をそれぞれ合成、単離し、X 線結晶構造解析を行った。 $\text{L} \cdot \text{Si}$ および $\text{L} \cdot \text{Ge}$ の中心 14 族元素は三方両錐構造を取っていたが (Figure 1)、 $\text{L} \cdot \text{Sn}$ は 2 分子が会合し、スズ原子は歪んだ正八面体構造を取っていた。

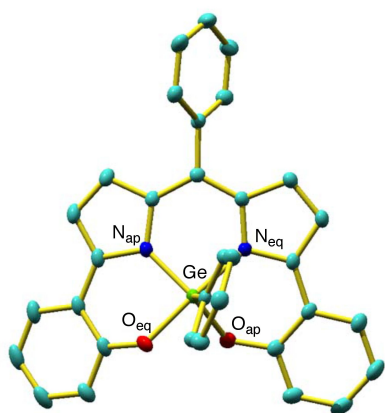


Figure 1. Crystal structure of $L \cdot Ge$.

合成した錯体 $L \cdot Si$, $L \cdot Ge$, $L \cdot Sn$ は、いずれも溶液中において、500~680 nm の領域に鋭い吸収帯を持ち、吸収極大波長は $L \cdot Si$ が 612 nm、 $L \cdot Ge$ が 620 nm、 $L \cdot Sn$ が 637 nm となった。また、いずれの化合物も 600~750 nm の赤色・近赤外領域に蛍光を示し、蛍光極大波長は $L \cdot Si$ が 650 nm、 $L \cdot Ge$ が 675 nm、 $L \cdot Sn$ が 664 nm となり、中心元素を変えることで、より長波長の蛍光色素を得ることに成功した。それぞれの化合物の蛍光量子収率は、 $L \cdot Si$ が 0.028、 $L \cdot Ge$ が 0.12、 $L \cdot Sn$ が 0.22 と、中心元素により値が大きく異なることがわかった。3 つの錯体の蛍光寿命を測定し、非輻射失活速度を算出したところ、 $L \cdot Si$ が $550 \times 10^{-7} s^{-1}$ 、ゲルマニウム錯体 $L \cdot Ge$ が $45 \times 10^{-7} s^{-1}$ 、スズ錯体 $L \cdot Sn$ が $22 \times 10^{-7} s^{-1}$ 、となり、非輻射失活が速くなることで量子収率が減少していることがわかった。ジピリン錯体は、*meso* 位の芳香族置換基の回転により非輻射失活することが知られている (Figure 2)。結晶構造解析より、*meso* 位の炭素における 2 つのピロール環の結合角を算出したところ、 $L \cdot Si < L \cdot Ge < L \cdot Sn$ の順に広がっていた。この結果より、結合角が大きくなることで、ピロール環がより *meso* 位のベンゼン環に接近して、回転による非輻射失活を抑制したと考えられる。

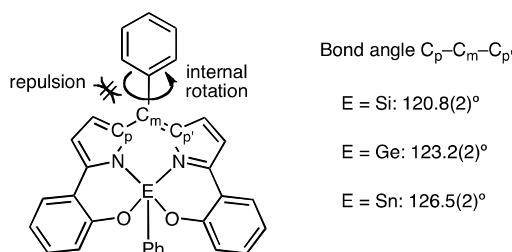
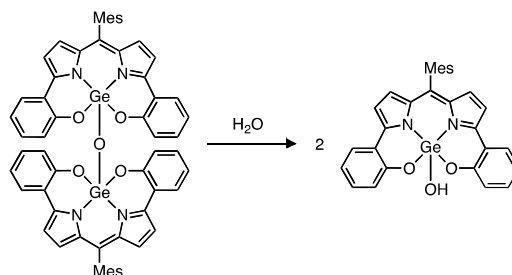


Figure 2.

本研究は、ジピリン 14 族元素錯体が有用な近赤外蛍光色素であることを実証し、中心元素の違いによって様々な蛍光特性を実現できるという興味深い知見を得た。

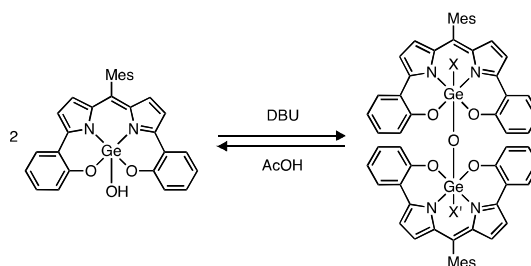
(2) N_2O_2 型ジピリン配位子を用いてゲルモキサンを合成、単離し、その構造を X 線結晶

構造解析により明らかにした。 $Ge-O-Ge$ 結合角は 120.6° となり、分子全体は折れ曲がった構造となっていた。これは、シロキサンは $Si-O-Si$ 結合角が 180° になることと対照的な結果であった。ゲルモキサンをクロロホルムやベンゼンなどの有機溶媒に溶解し、水を加えると、即座に反応が進行して単量体となった (Scheme 1)。シロキサンの加水分解は、極性溶媒のメタノール中で加熱する必要がある、これと比べてゲルモキサンの加水分解は容易に進行することがわかった。



Scheme 1.

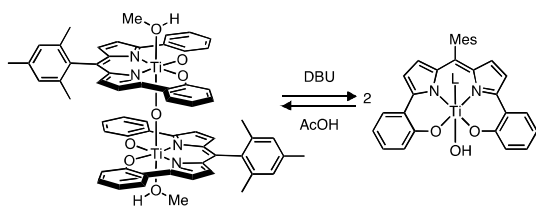
単量体に塩基 (DBU) を加えたところ、二量体が生じることを見出した (Scheme 2)。生じた二量体に酸 (AcOH) を加えると、再び単量体が再生した。この反応は可逆的に何度も繰り返すことができる。シロキサンの結合解離・生成はより過酷な条件が必要であり、また、生成物を単離する必要があった。ゲルモキサンの結合解離・生成は、溶液中に酸・塩基を加えるだけで行うことができるため、より簡単に構造のスイッチを行うことが可能になった。また、単量体から二量体への構造変化に伴い、蛍光波長が 5 nm 短波長シフトした。



Scheme 2.

次に、 N_2O_2 型ジピリン配位子を用いてチタノキサンを合成、単離し、その構造を X 線結晶構造解析により明らかにした。シロキサン、ゲルモキサンの中心原子が三方両錐構造であったのとは異なり、チタンはメタノールの配位を受けて八面体構造を取っていた。 N_2O_2 型ジピリン配位子が平面四配位型でチタンに配位することができるため、シロキサン、ゲルモキサンに比べて、より平面に近い構造となっていた。

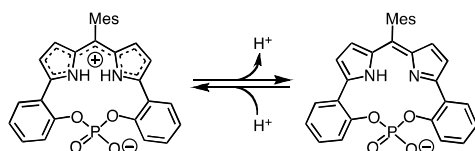
また酸・塩基の添加によってチタノキサンと単量体との相互変換が可能であり、光学特性も大きく変化することを見いだした (Scheme 3)。



Scheme 3.

本研究は、ジピリン錯体の中心原子を酸素架橋することで、結合解離・生成に伴う蛍光特性の制御を実現した。また、中心元素の違いによって反応性、蛍光特性が変化するという興味深い知見を得た。

(3) N_2O_2 型ジピリン配位子と塩化ホスホリルとの反応により、双性イオン型ジピリンを合成、単離し、その構造を X 線結晶構造解析により明らかにした。双性イオン型ジピリンは、酸・塩基の添加によりジピリン部位のプロトン化・脱プロトン化を引き起こすことを明らかにした。また、プロトン化・脱プロトン化に伴って、分光特性が大きく変化した。特に、含水溶媒中においては、脱プロトン化体のみが顕著な蛍光を示した。リン酸エステル部位を持たないジピリンを用いて対照実験を行ったところ、酸性・塩基性に関わらずほとんど蛍光を示さなかった。よって、含水溶媒中における蛍光には、リン酸エステル部位が必要であることが示唆された。



Scheme 4.

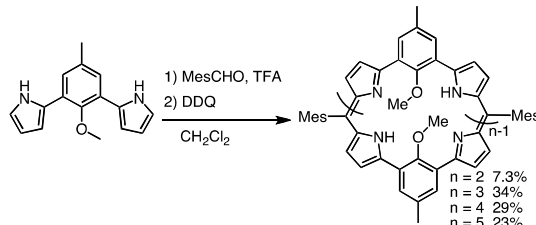
含水溶媒中における pK_a は 5.8 と算出され、この値より生体組織中でプロトン化・脱プロトン化が十分起こりうることが示唆された。そこで、生細胞(HeLa 株)に化合物を導入し、細胞環境の pH を変化させて、細胞を蛍光顕微鏡にて観察した。pH = 5 では細胞から観察される蛍光は弱いものであったが、pH = 8 にすると顕著に蛍光強度が増大した。

本研究は、リン酸エステル部位を導入することで双性イオン型ジピリンが得られることを見出し、双性イオン型ジピリンが pH に応答した蛍光のオン・オフを示すことを明らかにした。また、双性イオン型ジピリンは生細胞中における pH 変化の蛍光センサーとなりうることを示すことができた。

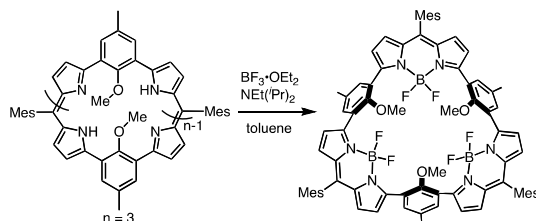
(4) ジピリンのチオフェン架橋オリゴマーを合成した後に、ホウ素錯体を作ることによって BODIPY オリゴマーを合成した。単量体から四量体まで単離することに成功した。吸収極大波長は、単量体が 623 nm、二量体が 780 nm、

三量体が 867 nm、四量体が 917 nm となった。蛍光極大波長は、単量体が 645 nm、二量体が 822 nm、三量体が 929 nm、四量体が 979 nm となった。オリゴマー鎖を伸張するに従って著しく長波長シフトすることを明らかにした。二量体以上にすることで、目的の近赤外域に吸収および蛍光を示すことがわかった。

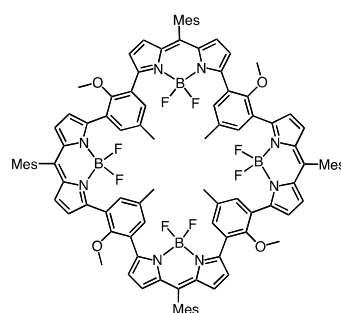
(5) *m*-ビスピロリルベンゼンとアルデヒドとの縮環反応により、二量体から五量体までの環状オリゴジピリンを合成、単離した。



環状ジピリン三量体の BF_2 錯体を合成し、各種 NMR および X 線結晶構造解析を行ったところ、分子全体が湾曲したおわん型構造を取っていることが明らかとなった。



また、環状ジピリン四量体の BF_2 錯体を合成し、X 線結晶構造解析を行ったところ、三量体に比べて平面に近い構造を取っていることがわかった。



5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 27 件)

- 1 M. Yamamura, S. Yazaki, M. Seki, Y. Matsui, H. Ikeda and T. Nabeshima "Facile and High-yield Formation of Dipyrrin-Boronic Acid Dyads and Triads: Light-Harvesting System in the Visible Region Based on Efficient Energy Transfer" *Org. Biomol. Chem.*, **13**, 2574-2581 (2015). 査読有, DOI:10.1039/c4ob02351j
- 2 M. Yamamura, M. Albrecht, M. Albrecht, Y. Nishimura, T. Arai, and T. Nabeshima "Red/Near-infrared Luminescence Tuning of Group-14 Element Complexes of Dipyrrins Based on a Central Atom" *Inorg. Chem.*, **53**,

- 1355-1360 (2014). 査読有,
DOI:10.1021/ic402116j
- 3 M. Yamamura, H. Takizawa, N. Sakamoto, and T. Nabeshima "Monomeric and Dimeric Red/NIR-fluorescent Dipyrrin-Germanium Complexes: Facile Monomer-Dimer Interconversion Driven by Acid/Base Additions" *Tetrahedron Lett.*, **54**, 7049-7052 (2013). 査読有,
DOI:10.1016/j.tetlet.2013.10.073
- 4 N. Sakamoto, C. Ikeda, M. Yamamura, and T. Nabeshima " -Bridged BODIPY oligomers with switchable near-IR photoproperties by external-stimuli-induced foldamer formation and disruption" *Chem. Commun.*, **48**, 4818-4820 (2012). 査読有,
DOI:10.1039/c2cc17513d

[学会発表](計 131 件)

- 1 牛坊勇貴、山村正樹、鍋島達弥「新規キラルBODIPYの合成および光学特性」日本化学会第95春季年会(2015)、2015.3.26-29、日本大学理工学部(千葉・船橋)
- 2 CHARDS, Gary James; GOBO, Yuki; YAMAMURA, Masaki; NABESHIMA, Tatsuya "BODIPY Derivatives Incorporating Dithiacrown Ether Substituents Showing Combined Environmental Polarity and Heavy Metal Cation Sensing Functionality" 日本化学会第95春季年会(2015)、2015.3.26-29、日本大学理工学部(千葉・船橋)
- 3 Yuki Gobo, Gary James Richards, Tatsuya Nabeshima "Synthesis of BODIPY Derivatives Showing Environmental Polarity and Heavy Metal Sensing Functionality" 2015 CENIDE-CNMM-TIMS Joint Symposium on Nanoscience and -technology, 2015.3.16-17, Duisburg (Germany)
- 4 牛坊勇貴、山村正樹、鍋島達弥「N₂O₂型ジピリン-スズ錯体の合成、構造および光学特性」第25回基礎有機化学討論会、2014.9.7-9、東北大学川内キャンパス(宮城・仙台)
- 5 齊川誠、中村貴志、山村正樹、鍋島達弥「複数の配位部位を有するBODIPY誘導体の合成と超分子形成」第25回基礎有機化学討論会、2014.9.-9、東北大学川内キャンパス(宮城・仙台)
- 6 Tatsuya Nabeshima "Fluorescent Dipyrrin-Typical-element Complexes Responding to External Stimuli" *International Summit on Past and Present Research Systems of Green Chemistry*, 2014.8.25-27, Philadelphia (USA)
- 7 鍋島達弥「メタロ超分子の構築とその不斉構造および不斉情報の制御」シンポジウム「モレキュラー・キラリティー2014」、2014.6.6-7、仙台国際センター(宮城・仙台)
- 8 齊川誠、山村正樹、鍋島達弥「含窒素複素環を導入した新規BODIPY誘導体の合成と錯形成」第12回ホスト・ゲスト化学シンポ

- ジウム、2014.5.31-6.1、東京工業大学大岡山キャンパス(東京)
- 9 内田純二、山村正樹、鍋島達弥「*m*-フェニレンスパーサーで架橋した環状ジピリンオリゴマーの合成と錯形成能」日本化学会第94春季年会、2014.3.27-30、名古屋大学東山キャンパス(愛知・名古屋)
- 10 牛坊勇貴、山村正樹、鍋島達弥「N₂O₂型ジピリン-スズ錯体の合成および分光特性」日本化学会第94春季年会、2014.3.27-30、名古屋大学東山キャンパス(愛知・名古屋)
- 11 齊川誠、山村正樹、鍋島達弥「含窒素複素環を導入したN₂O₂型BODIPY誘導体の合成と機能」日本化学会第94春季年会、2014.3.27-30、名古屋大学東山キャンパス(愛知・名古屋)
- 12 鍋島達弥「分子レベルでの情報伝達を利用した機能性分子・超分子の構築」分子ロボティクス研究会、2014.1.17、産業技術総合研究所(茨城・つくば)
- 13 Tatsuya Nabeshima "Multi-metal Supramolecular Systems for Highly Cooperative Molecular Systems" 2014 CENIDE-CNMM-TIMS Joint Symposium on Interdisciplinary Nano-Science and Technology, 2014.1.6-7, Hsinchu (Taiwan)
- 14 内田純二、山村正樹、鍋島達弥「新規N₂O₂型環状ジピリンの合成」第3回CSJ化学フェスタ2013、2013.10.21-23、タワーホール船堀(東京)
- 15 齋野奏輔、山村正樹、鍋島達弥「近赤外領域に吸収と蛍光を有するチオフェン架橋BODIPYオリゴマーの合成と分光特性」第3回CSJ化学フェスタ2013、2013.10.21-23、タワーホール船堀(東京)
- 16 石智文、山村正樹、鍋島達弥「PETを利用したAr, O-BODIPYの赤色・近赤外蛍光の制御」第3回CSJ化学フェスタ2013、2013.10.21-23、タワーホール船堀(東京)
- 17 山村正樹、矢崎辰哉、鍋島達弥「赤色・近赤外領域に蛍光を持つジピリン-ボロン酸連結系の光学特性制御」第7回バイオ関連化学シンポジウム、2013.9.27-29、名古屋大学東山キャンパス(愛知・名古屋)
- 18 Tatsuya Nabeshima "Multi-metal Supramolecular Systems Containing C=N Ligating Units with Highly Cooperative Functions" 246th ACS National Meeting & Exposition, 2013.9.8-12, Indianapolis (USA)
- 19 瀧澤浩之、山村正樹、鍋島達弥「空気中で安定な四座配位ジピリン白金錯体の中性ラジカルの合成」日本化学会第93春季年会、2013.3.22-25、立命館大学びわこ・くさつキャンパス(滋賀・草津)
- 20 瀧澤浩之、山村正樹、鍋島達弥「ホスフェート部位を有するpH応答性ジピリン誘導体」日本化学会第93春季年会、2013.3.22-25、立命館大学びわこ・くさつキャンパス(滋賀・草津)
- 21 瀧澤浩之、坂本直也、山村正樹、鍋島達弥「高配位ジピリン14族元素錯体の合成と光

学特性制御」第39回有機典型元素化学討論会、2012.12.6-8、いわて県民情報交流センター（岩手・盛岡）

²² Tatsuya Nabeshima "Unique Properties and Functions of Multi Nuclear Complexes Consisting of Oligo N2O2 Ligands" *The 2012 International Conference on Emerging Advanced Nanomaterials (ICEAN)*, 2012.10.22-25, Brisbane (Australia)

²³ Masaki Yamamura, Chusaku Ikeda, Naoya Sakamoto, Tatsuya Nabeshima, Marcel Albrecht, Markus Albrecht "Hypercoordinate Group-14 (Si, Ge, and Sn) Complexes of N2O2-type Dipyrrins: Strong Fluorescence and Regulation of the Optical Properties" *4th Asian Silicon Symposium (ASiS-4)*, 2012.10.21-24, the Tsukuba International Congress Center (Ibaraki・Tsukuba)

²⁴ 瀧澤浩之、山村正樹、鍋島達弥「チオフェン部位を有する新規BODIPY誘導体の合成と光学特性」第23回基礎有機化学討論会、2012.9.19-21、京都テルサ（京都・京都）

²⁵ 内田純二、大長真奈美、山村正樹、鍋島達弥「ジピリンアルミニウム錯体(ALDIPY)を基本骨格とするホストの合成と光学特性制御」第23回基礎有機化学討論会、2012.9.19-21、京都テルサ（京都・京都）

²⁶ Tatsuya Nabeshima "Cooperative Functions of Artificial Molecular Architectures" *2nd German-Japanese Workshop: Nanomaterials for Energy Applications*, 2012.7.9, Duisburg (Germany)

²⁷ Tatsuya Nabeshima "Cooperative Functions on the Basis of Synergistic Unique Interactions in Multi-metal Molecular Systems" *The 10th International Conference on Heteroatom Chemistry (ICHAC-10)*, 2012.5.20-25, The Uji Obaku Plaza on Kyoto University (Kyoto・Uji)

〔図書〕（計1件）

¹ Tatsuya Nabeshima (Editor), CRC Press, Synergy in Supramolecular Chemistry, 2014, 349

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.chem.tsukuba.ac.jp/nabesima/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

鍋島 達弥 (NABESHIMA, Tatsuya)
筑波大学・数理物質系・教授
研究者番号：80198374

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

秋根 茂久 (AKINE, Shigehisa)
筑波大学・数理物質系・准教授
研究者番号：30323265

山村 正樹 (YAMAMURA, Masaki)
筑波大学・数理物質系・講師
研究者番号：40524426

中村 貴志 (NAKAMURA, Takashi)
筑波大学・数理物質系・助教
研究者番号：90734103

Richards, Gary James
筑波大学・数理物質系・助教
研究者番号：00708620