

蛍光部位を有したテルピリジン類の金属錯体とその蛍光特性

Fluorescent Properties of Metal Complexes of Terpyridines with Pyrene Units

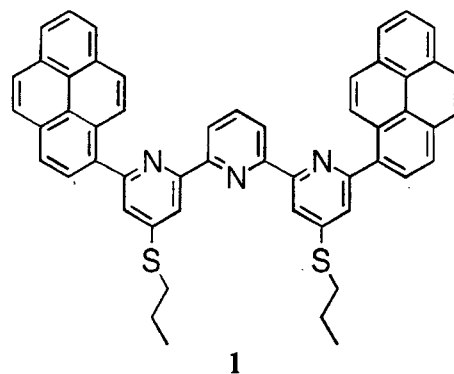
工学部 応用科学科 太刀川 達也

Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering

Tatsuya TACHIKAWA

We synthesized the novel fluorescent reagent (**1**) which has two pyrene subunits at 6- and 6"-positions of a terpyridine unit as fluorescent functional groups. **1** can bind to a cationic guest, such as a transition metal ion or an ammonium ion, by the terpyridine moiety and the conformational change induced by complexation results in the emission change. In addition, acidic guests would complex **1** through the acid-base reaction and electron accepting guests would show the interaction with the pyrene units. In the latter case, the conformational change of **1** induced by complexation can cause the excimer or exciplex emission. On addition of the transition metal ions, Cu^{2+} or Ni^{2+} , to the solution of **1**, the sudden decrease of the emission at 400 nm, assigned to the monomer emission, was observed and the addition of the alkali or alkali earth metal ions, Na^+ or Ba^{2+} did not cause the fluorescence spectral changes. The addition of the benzenesulfonic acids to a solution of **1** gave the new absorption band at 400 nm. For the emission spectra, the monomer emission was decreased and the emission around 520 nm, assigned to the exciplex emission, increased as the amount of addition of acids increased. The addition of the strong electron acceptor molecules, DDQ and TCNQ did not show the spectral changes.

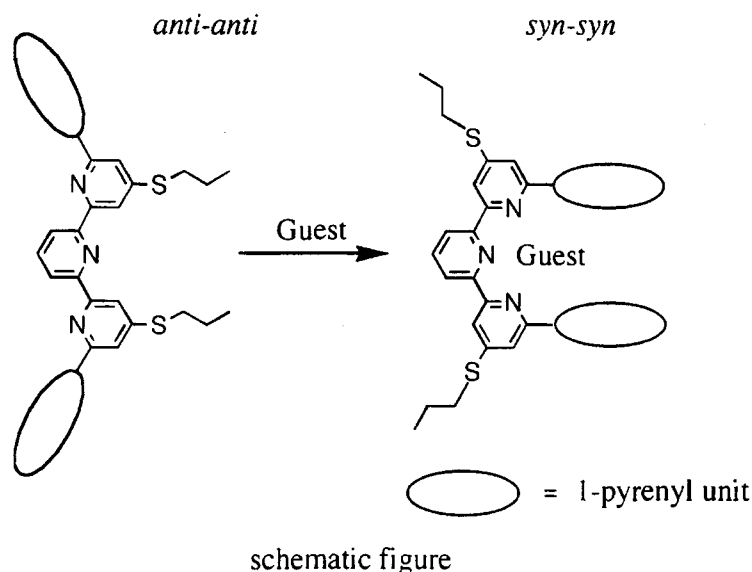
分子ピンセットは 1970 年代後半から 1980 年代半ばくらいまで主に DNA のインターカレーターとして研究されていた化合物である¹⁾。1978 年には Chen²⁾ ら、1980 年代後半には S. C. Zimmerman³⁾ らにより、よりリジットなスパーサーを有する包接ホストとしての分子ピンセットが合成された。S. C. Zimmerman らの合成した分子は 2 つの発色団の間に電子アクセター性の分子⁴⁾ を包接するものや、分子ピンセットのスパーサー内に水素結合可能な置換基を導入する事により、核酸塩基を包接⁵⁾ する化合物などであった。



分子ピンセットのゲスト添加による錯形成を信号として得るために蛍光スペクトル測定を利用することを目的とし、2 つのピレン部位を 6 及び 6'' 位に有するテルピリジン分子 (**1**) を設計・合成した。この化合物は、架橋部位にテルピリジン部位、蛍光信号発信部位としてピレン部位を有している。テルピリジン部位は溶液中で通常安定な anti-anti 配座をとるが、ゲスト分子を添加することにより、テルピリジン部位の配座が変化し、syn-syn 配座をとると考えられ、この配座変化が蛍光スペクトル変化として捕捉される。この際、ピレン部位が約 3.6 Å 離れて向き合い、芳香族分子が一枚包接できる程度のキャビティーが形成されることがこの化合物の重要な点であり、多環芳香族などの平板型ゲストを捕捉することにより、エキシプレックス型の発光が期待できる。例えば、ベンゼンスルホン酸を添加することにより、**1** との間に形成された化学種からのエキシプレックス発光とみられる発光を観測している⁶⁾。さらに、テルピリジン部位と親和性の高い

遷移金属イオン、ピレン部位のドナー性に着目し、有機アクセプター分子をゲストとすることにより、蛍光スペクトル変化が期待できる。

本稿では、1の蛍光特性に影響を与える因子として、遷移金属イオンを添加した場合における1の蛍光挙動について述べる。遷移金属イオンに1が配位することによる1の電子状態変化や連動して起こる配座の変化、さらに金属イオンに対するエネルギー移動等の要因により1の蛍光特性に変化が引き起こされると考えられる。



1はK. T. Pottsらのオリゴピリジン類の合成法⁷⁾に基づき新規に合成した⁶⁾。2,6-diacetylpyridine (2)にカリウム-tert-ブトキシド存在下二硫化炭素、n-臭化プロピルを順次作用させ、2,6-bis[3,3-bis(n-propylthio)-1-oxopropen-1-yl]pyridine (3)を得た。一方、pyrene (4)を塩化アルミニウム存在下、無水酢酸でFriedel-Craftsアシル化することにより得た1-acetylpyrene (5)⁸⁾と3とをカリウム-tert-ブトキシド存在下で反応させ、さらに酢酸アンモニウムを作用させることにより、1を得た。蛍光部位を有さない6はシクロヘキサノンより同様に合成した。

1の吸収スペクトルは、その部分構造である4と6の単なる重ね合わせではなく、4や6のスペクトルから長波長にシフトして観測された。4と6の単なる重ね合わせではないということは、1のピレン部位とテルピリジン部位の間には連結部を通じた電子的な相互作用が存在すると考えられ、1は配座変化することにより電子状態が変化し、それらがスペクトル変化に現れることが期待できる。1の蛍光スペクトルは、良い蛍光物質である4の約4倍の強度を示し、化学修飾にかかわらず、強い蛍光性を維持していることが明らかになった。このスペクトルの形状は 10^{-4} ~ 10^{-7} Mの範囲で変化なく、1の示す蛍光スペクトルはモノマーからの発光であることが示唆される。また、6は4よりさらに約1/10と微弱な蛍光しか示さないため、1の発光はその多くをピレン部位に負っていることがわかる。標準物質として硫酸キニーネを用いることにより1の相対蛍光量子収率を励起波長366 nm, 1×10^{-6} Mの濃度のクロロホルム溶液で測定し、0.59であると求めた。

次に、金属イオン添加の効果を示す。以下の測定は1と無機塩との溶解度を考慮し、全て、クロロホルム：アセトニトリル=1:1 (v/v)の溶液で行なった。

テルピリジンとの相互作用は弱いと考えられるアルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオンとして Na^+ 、 Ba^{2+} 、 Mg^{2+} イオンを加え、それぞれの吸収・蛍光スペクトル測定を行ったところ、100倍当量の塩を加えても、スペクトルの形状、強度共に変化は見られず、蛍光スペクトルにおいても変化は現れなかった。

遷移金属イオンである Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 添加においては、吸収スペクトルの形状に変化が見られ、蛍光スペクトルの消光が認められた。一方、 Cu^{1+} や Ru^{2+} については¹H NMRからはスペクトル変化が観測されたが、吸収・蛍光スペクトルには反映されなかった。それぞれの場合について以下に示す。

1に1価の銅イオンを含む $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{PF}_6$ ⁹⁾をクロロホルム-アセトニトリル混合溶液(1:1 v/v)で1当

量から 10 倍当量加え、それぞれ吸収スペクトルを測定したところ、スペクトルの形状、強度に変化が見られなかった。一方、**1** に 2 価の銅イオンの塩である $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を 1 ~ 50 倍当量加えた試料を調整し吸収スペクトルを測定した結果、400 nm 付近に新たな吸収がみられた (Figure 1)。蛍光スペクトル測定においても徐々に消光が見られ、2 倍当量加えたところでほとんど蛍光が消失した (Figure 2)。1 価の銅イオン添加では 2 倍当量加えても蛍光スペクトルの強度はほとんど変化なく 10 倍当量添加して初めて 75 % 程度の消光を示した。一般に、1 価の銅イオンと 2 価の銅イオンでは配位の形態が異なり、8 面体配位をとる 2 価の銅イオンとより良く錯形成したと考えられる。 Ni^{2+} の添加に関しても、同様に 400 nm 付近に新たな吸収を示し、蛍光の消光が観測された。

1 と $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ をエタノール環流下で反応させたあと冷却し、得られた沈澱をろ別する¹⁰⁾ことによって錯体を単離した。単離化合物と **1** の ^1H NMR スペクトルを比較したところ、芳香族プロトンのブロード化、テルピリジン部位のプロトンの低磁場シフトが観測された。このスペクトル変化は対照化合物として合成した bis-(2,2':6'2''-terpyridinyl)-ruthenium (II) perchlorate monohydrate ($\text{Ru}(\text{tpy})_2(\text{ClO}_4)_2$)¹⁰⁾ が terpyridine に対して与えるシフトに類似し、錯体の形成が示唆された。しかし、単離化合物の吸収スペクトル測定においては、 $\text{Ru}(\text{tpy})_2(\text{ClO}_4)_2$ にみられる長波長側の吸収がみられず、単体の **1** と同様のスペクトルが得られた。また、蛍光スペクトルの波形、強度も、共に単体である **1** のものと変化なく、 Ru^{2+} に配位した部位とピレン部位との間に相互作用は見られなかった。

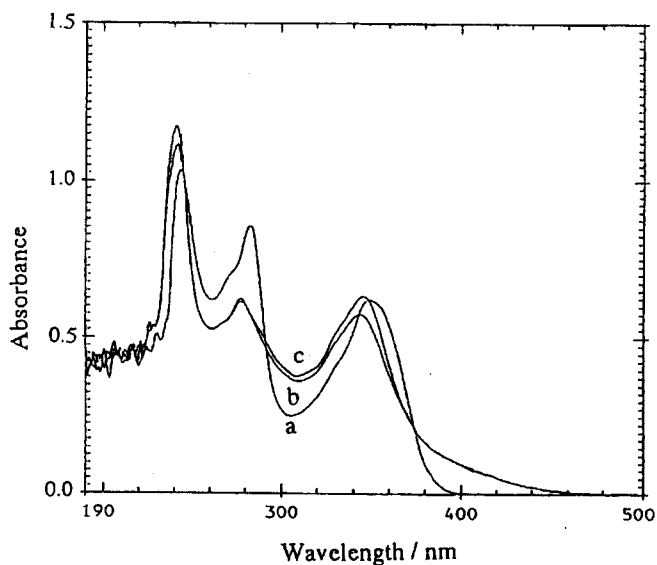


Figure 1. Effect of Cu^{2+} concentration on absorption spectra of **1**; $[\text{1}] = 10.0 \mu\text{M}$, chloroform:acetonitril = 1:1 (v/v), a: free **1**, b: $[\text{Cu}^{2+}] = 10.0 \mu\text{M}$, c: $[\text{Cu}^{2+}] = 100.0 \mu\text{M}$

このように、 ^1H NMR に顕著な変化を与える遷移金属イオンの添加であっても、リガンドの電子状態に影響を与えないものがあることが、吸収・蛍光スペクトル測定により観測された。各錯体について、**1** の電子状態や配座変化がどのようになっているか、どのような因子により蛍光が消光されるのかされないのかについて、更なる探求が必要である。

文献

1) P. B. Dervan and M. M. Becker, *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 1968 (1978); G. J. Atwell, G. M. Stewart, W. Leupin, and

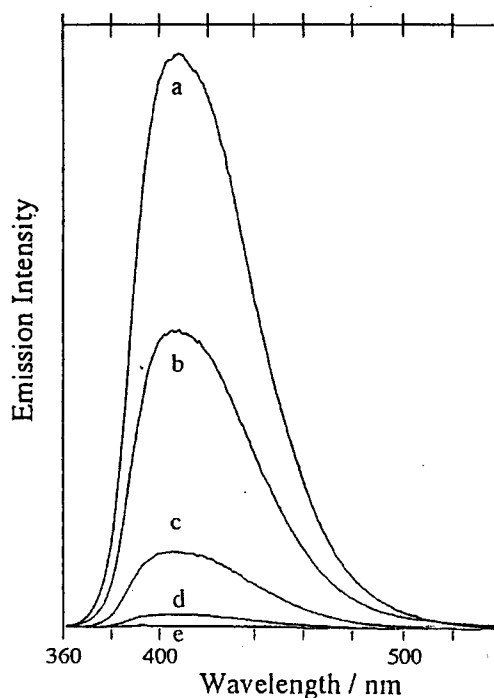


Figure 2. Effect of Cu^{2+} concentration on fluorescence spectra of **1**; $[\text{1}] = 1.0 \mu\text{M}$, chloroform:acetonitril = 1:1 (v/v), excitation wavelength $\lambda_{\text{ex}} = 350 \text{ nm}$, a: free **1**, b: $[\text{Cu}^{2+}] = 0.5 \mu\text{M}$, c: $[\text{Cu}^{2+}] = 1.0 \mu\text{M}$, d: $[\text{Cu}^{2+}] = 1.5 \mu\text{M}$, e: $[\text{Cu}^{2+}] = 2.0 \mu\text{M}$

- W. A. Denny, *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 4335 (1985); M. Cory, D. D. McKee, J. Kagan, D. W. Henry, and J. A. Miller, *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 2528 (1985).
- 2) C. -W. Chen, and H. W. Whitelock, *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 4921 (1978).
 - 3) S. C. Zimmerman, and C. M. VanZyl, *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 7894 (1987); S. C. Zimmerman, C. M. VanZyl, and G. S. Hamilton, *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 1373 (1989); S. C. Zimmerman, Z. Zeng, W. Wu, and D. E. Reichert, *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 183 (1991).
 - 4) S. C. Zimmerman, M. Mrksich, and M. Baloga, *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 8528 (1989).
 - 5) S. C. Zimmerman, W. Wu, and Z. Zeng, *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 196 (1991).
 - 6) T. Tachikawa, Y. Arai, A. Koizumi, and S. Tokita, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **10**, 231 (1997).
 - 7) K. T. Potts, K. A. Gheysen, and M. Keshavarz-K *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 2793 (1993).
 - 8) W. E. Bachmann and M. Carmack, *J. Am. Chem. Soc.*, **63**, 2494 (1941).
 - 9) K. T. Potts, M. Keshavarz-K, F. S. Tham, H. D. Abruna, and C. Arana, *Inorg. Chem.*, **32**, 4450 (1993).
 - 10) K. T. Potts, D. A. Usifer, A. Guadalupe, and H. D. Abruna, *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 3961 (1987).