

平成 22 年 5 月 25 日現在

研究種目：若手研究（スタートアップ）

研究期間：2008～2009

課題番号：20850003

研究課題名（和文） 配位結合と水素結合の共同作用による分子集合体の構造制御

研究課題名（英文） Structure control of molecular assembly by cooperative effect of coordination bond and hydrogen bond.

研究代表者

桑原 純平 (KUWABARA JUNPEI)

筑波大学・大学院数理物質科学研究科・助教

研究者番号：70466655

研究成果の概要（和文）：DNA に含まれるチミン部位を有する二官能性の配位子と Pd 前駆体を混合することで、DNA 類似の化合物を得た。またこれが、溶媒や濃度などの外部刺激によって、環化二量体と直鎖状構造の間で構造変化をすることを明らかにした。さらに、発光機能を有するピンサー型 Pt 錯体にアミド等の水素結合部位を導入することで、発光性分子の空間的な配置を水素結合によって制御し、その発光特性との相関を明らかにした。

研究成果の概要（英文）：The bifunctional ligands with a thymine moiety were synthesized for construction of DNA mimic using coordination bond. The reaction of the ligands and Pd precursor affords coordination polymers with a thymine moiety. The structure can be changed by external environment such as solvent. The pincer Pt complex with amide groups affords an assembled structure by hydrogen bonding. The relationship between the structure and emissive properties were investigated.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008 年度	1,290,000	387,000	1,677,000
2009 年度	1,160,000	348,000	1,508,000
年度			
年度			
年度			
総計	2,450,000	735,000	3,185,000

研究分野：錯体化学

科研費の分科・細目：基礎化学・無機化学

キーワード：配位結合、水素結合、りん光発光、DNA

1. 研究開始当初の背景

配位結合を利用することで自己集合的に複数のユニットを三次元的に集積する研究が行われていた。このような研究において、従来は分子集合体の構築と構造解析が中心

であったが、研究開始当初においては、得られる集合体をどのように利用していくのが研究の対象となっていた。例えばかご状の集合体を形成し、その内部を外部空間とは異なる反応場として用いるなどの研究がなさ

れていた。このように、精密な集合体を構築することに加えて、機能を発現することが求められる状況にあった。

2. 研究の目的

本研究では、配位結合による分子集合体の構築に水素結合も共同的に利用することで、高度な構造制御を目指すことを一つの目的とした。さらに、ここで形成する集合体に、**1. DNA との相互作用**や **2. 発光特性**といった機能を付与することを目的とした。以下それぞれについて詳細な目的を記載する。

(1) DNA を模倣した超分子体の構築

DNA は相補的な塩基対を認識し、自己集合的に二重らせん構造を構築する。これまでに、相補的水素結合の代わりに配位結合を用いて DNA を模倣した二重らせん構造を構築する研究が東京大学の塩谷らによって行われてきた。本研究では、DNA の主鎖となるリン酸ジエステル結合を配位結合へと置換した化合物の合成を目指した。具体的には、チミジンの二つの水酸基にピリジンなどの配位可能部位を導入し、これと Pd や Pt の結合によって DNA と類似の結合を持つ配位高分子を自己集合的に構築しようとするものである。またこれによって得られた化合物と天然の DNA との相互作用を検討し、核酸の相補的水素結合を利用したより高度な集合体の形成を目指した。

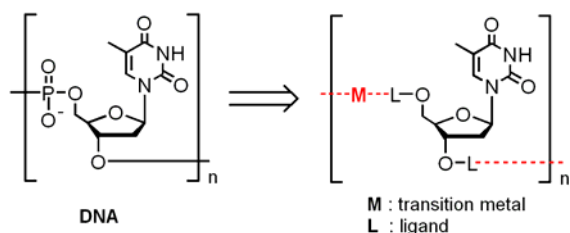


図 1 目的とする高分子錯体の模式図

(2) 発光性ピンサー型錯体の集合体形成

溶液中において高い発光効率を有する分子においても、固体状態などの凝集状態では発光効率が大幅に減少することが知られている。これは、分子間でのエネルギー移動などによって、無放射失活が優先的に進行するためである。しかしながら結晶化などによって凝集状態を制御することによって、溶液状態よりも高い発光が観測されることもあり、

隣接分子との位置関係をどのように制御するかが固体状態における効率的な発光を引き出せるかを定める鍵となる。そこで本研究では、発光性を持ち平面性の高いピンサー型をまず合成し、これを配位結合によって二次元的に配列することを目的とした。さらに、水素結合を利用することで、平面的な集合体を積層することで、隣接分子間の相互作用を制御し、凝集状態における効率的な発光を引き出すことを目的とした。

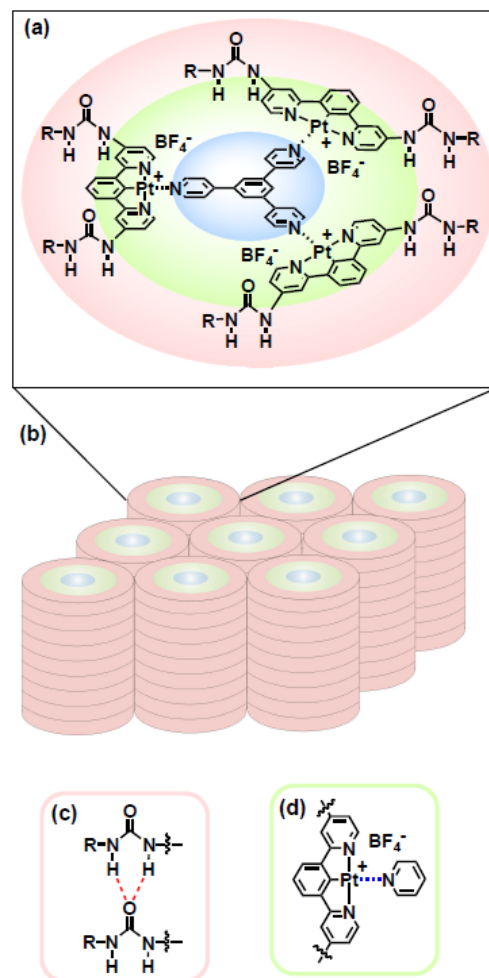


図 2 (a) 目的とする分子集合体の構造 (b) 積層構造の模式図 (c) 積層構造を形成する水素結合 (d) 平面構造を形成する配位結合

3. 研究の方法

研究を執り行った方法を、以下の二つのテーマに分けて記載する。

(1) DNA を模倣した超分子体の構築

図 3 に示すような手法でチミン部位の水酸基へピリジン部位、または 2,6-ジメチルピリジン部位の導入を行った。得られた化合物は

NMR やマスペクトルなどを用いて同定した。これらの配位子を(en)Pd(NO₃)₂と反応させ、得られた錯体を各種 NMR およびマスペクトルによって同定した。さらに DNA との反応を UV/Vis スペクトルや CD スペクトルを用いて追跡した。

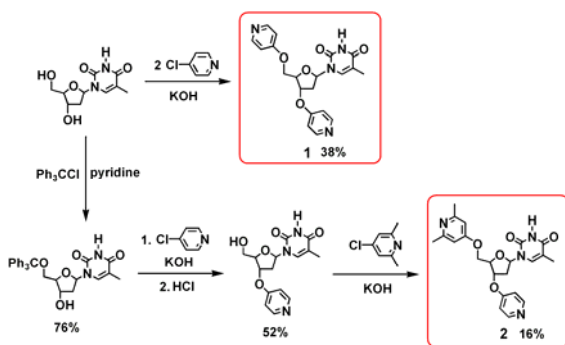


図3 配位子の合成方法

(2) 発光性ピンサー型錯体の集合体形成

集合体形成の基本骨格となるピンサー型の錯体の合成を行った。さらに、近赤外発光のためにアズレンを導入した錯体の合成を行った。得られた錯体は単結晶 X 線構造解析を用いて同定し、分子間の相互作用などを結晶構造から評価した。また UV-Vis や発光スペクトルを用いて光学特性を評価し、DFT 計算などを用いた解析を併せて行った。

4. 研究成果

(1) DNA を模倣した超分子体の構築

配位子を(en)Pd(NO₃)₂と反応させたところ、配位子 1 では非等価なピリジン部位の配位に選択性がないため位置選択性が発現しなかった。一方で、片方のピリジンに二つのメチル基を導入したところ、図 4 に示すピリジン部位の水素の 1H NMR における対称性から単一の生成物を与えることが明らかになった。これは、メチル基の導入によって Pd との結合形成に選択性が発現したためだと考えられる。DOSY NMR から、得られた錯体の拡散係数を求めたところ、環状の二量体を形成していることを確認した。

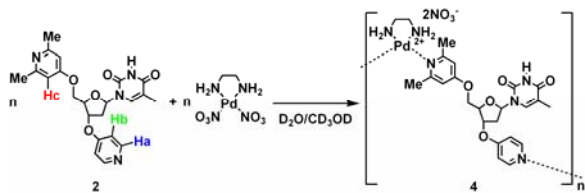


図4 配位子と(en)Pd(NO₃)₂の反応

得られた錯体と天然の DNA であるアデニンの 25 量体との反応を試みたところ、複合体形成を示唆する淡色効果が見られ、DNA との相互作用が確認された。これは、もともと環化二量体であった錯体が、DNA との水素結合によって開環し、複合体を形成したものと考えられ、可逆な配位結合の特徴を生かした集合体が構築できたとと言える。

また、配位子に新たな設計を施し、図 5 に示すような錯体の合成を行った。この錯体では、用いる溶媒によって環化二量体と高分子状錯体との構造変換が可能であることを見出した。現在この錯体と DNA との相互作用に関して検討を行っている。

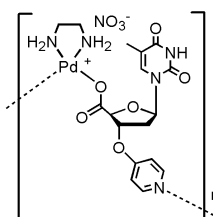


図5 配位子と(en)Pd(NO₃)₂の反応

(3) 発光性ピンサー型錯体の集合体形成

発光性ピンサー型 Pt 錯体に、水素結合部位としてアミドを導入した錯体の合成を行った(図 6)。

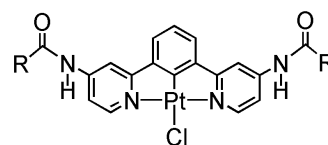


図6 合成した発光性ピンサー型錯体

置換基 R がメチル基の場合には良好な単結晶が得られ、その構造解析が可能となった(図 7)。

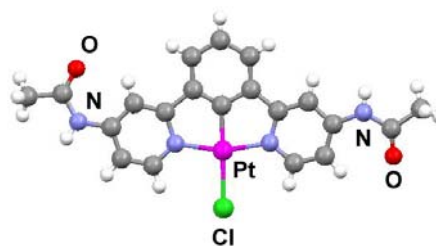


図7 発光性ピンサー型錯体の結晶構造

さらに様々な長さのアルキル基を有する錯体の合成や、それらの分光学的特性の評価を行った。さらに図 2a に示したような 1,3,5-トリスピリジルベンゼンを合成した。現在、

この連結ユニットと、Cl 配位子を AgBF₄ 等で引き抜くことで得られるカチオン性錯体との反応を経た集合体の合成を行っている。

近赤外での発光を目指してアズレン部位を有する新しいピンサー型錯体の合成を行った(図 8)。

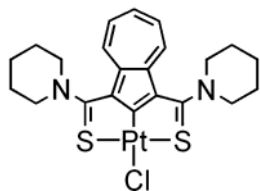


図 8 アズレン部位を有するピンサー型錯体

まずその固体状態での構造を単結晶 X 線構造解析によって決定した(図 9)。期待したような高効率な発光は得られなかったものの、UV/Vis によって長波長に渡る吸収体があることを明らかにし、アズレンを導入した効果を明らかにすることができた。さらに、DFT 計算から、この長波長の吸収は Pt から広い π 共役を有するアズレンへの電子遷移 (MLCT) に帰属されることを明らかにした。

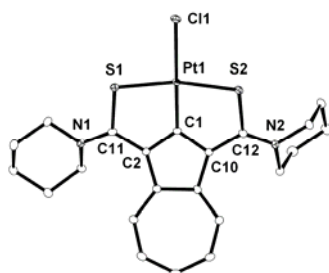


図 9 アズレン錯体の結晶構造

このようにこれまで例のないアズレンと金属の間に単結合が存在するような錯体の合成と光学特性について明らかにした。今後は配位部位を変更することで、長波長の吸収を有し、さらに効率的な発光を示す錯体の合成を行う。これによって、自己集合させる新しいユニットの開発を目指す。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 8 件)

1. Palladium(II) and platinum(II) complexes bearing κ^3 SCS pincer ligand with azulene unit
Junpei Kuwabara, Goro Munezawa, Ken Okamoto, Takaki Kanbara
Dalton Trans. **2010**, in press. (査読有)

2. Solid-state Structure and Optical Properties of Highly Fluorescent Diketopyrrolopyrrole Derivatives Synthesized by Cross-coupling Reaction

Junpei Kuwabara, Takuya Yamagata, Takaki Kanbara, *Tetrahedron* **2010**, *66*, 3736-3741. (査読有)

3. Luminescence Study of Thioamide-based Pincer Palladium Complexes in Poly(vinylpyrrolidone) Matrix

Yasuyuki Ogawa, Ayako Taketoshi, Junpei Kuwabara, Ken Okamoto, Takashi Fukuda, Takaki Kanbara, *Chem. Lett.* **2010**, *39*, 385-387. (査読有)

4. Synthesis of Highly Fluorescent Diketopyrrolopyrrole Derivative and Two-step Response of Fluorescence to Acid

Takuya Yamagata, Junpei Kuwabara, Takaki Kanbara, *Tetrahedron Lett.* **2010**, *51*, 1596-1599. (査読有)

5. Crystal Structure and Intramolecular Hydrogen Bonding of a Substituted Diaminoquinoxaline

Junpei Kuwabara, Hironori Mori, Takaki Kanbara, *Heterocycles* **2009**, *78*, 2601-2607. (査読有)

6. Regioregulated Syntheses of Poly(aminopyridine)s by Pd-catalyzed Amination Reaction

Junpei Kuwabara, Hironori Mori, Takuya Teratani, Munetaka Akita, Takaki Kanbara, *Macromol. Rapid Commun.* **2009**, *30*, 997-1001. (査読有)

[学会発表] (計 34 件)

1. 星野純一、桑原純平、神原貴樹「チミン部位を有するオリゴマー状 Pd 錯体の合成」日本化学会第 90 春季年会、大阪、2010 年 3 月 28 日。
2. 滑川友美、桑原純平、神原貴樹「ベンゾチアゾール基を有する NCN ピンサー Ir(III)錯体の合成と光学的特性」日本化学会第 90 春季年

会、大阪、2010年3月27日.

3. 山縣拓也、桑原純平、神原貴樹「ジケトピロロピロールの電子・光学特性における置換基効果」日本化学会第90春季年会、大阪、2010年3月26日.

4. 桑原純平、星野純一、神原貴樹「DNAの水素結合を利用した配位高分子の配列制御と超構造体形成」新学術領域研究「配位プログラム」第一回公開シンポジウム、つくば、2010年1月18日.

5. J. Kuwabara, K. Minoru, and T. Kanbara "Synthesis of functional polymer by Pd-catalyzed C-N coupling reaction", Symposium on Creation of Functional Materials 2009, Tsukuba, December, 4th 2009.

6. T. Namekawa, J. Kuwabara, and T. Kanbara "Synthesis of New Pincer Iridium Complexes having Benzothiazole group", Symposium on Creation of Functional Materials 2009, Tsukuba, December, 4th 2009.

7. T. Yamagata, J. Kuwabara, and Takaki Kanbara "Synthesis of novel Diketopyrrolopyrrole derivative and its two step response of fluorescence to acid", The 4th International Symposium on Atomic Technology (ISAT-4), Kobe, November, 18th 2009.

8. S. J. Choi, J. Kuwabara, and T. Kanbara "Introduction of TTF moiety in 2-deoxyguanosine derivatives", The 4th International Symposium on Atomic Technology (ISAT-4), Kobe, November, 18th 2009.

9. 桑原純平「光と関連した機能性分子の開発」第24回高分子学会関東支部 茨城地区若手の会、つくば、2009年10月30日.

10. 崔星集、桑原純平、神原貴樹「導電性が発現可能な水素結合係超分子ポリマーの合

成」第24回高分子学会関東支部茨城地区若手の会交流会、つくば、2009年10月29日.

11. J. Kuwabara, and T. Kanbara "Syntheses of Regioregulated Poly(aminopyridine)s and Investigation by DFT Calculation", 2nd Tsukuba-Hsinchu Bilateral Symposium on Advanced Materials Science and Technology (TSAMS2009), Tsukuba, October, 11 2009.

12. 山縣拓也、桑原純平、神原貴樹「ジケトピロロピロール誘導体の酸による発光特性制御」第20回基礎有機化学討論会、群馬、2009年9月28日.

13. 崔星集、桑原純平、神原貴樹「テトラシアフルバレン部位を有する水素結合性超分子ポリマーの合成」第20回基礎有機化学討論会、群馬、2009年9月28日.

14. 小川泰幸、竹歳絢子、桑原純平、神原貴樹「第二級チオアミド基を持つピンサー型Pd錯体の結晶状態における発光特性」第20回基礎有機化学討論会、群馬、2009年9月28日.

15. 滑川友美、桑原純平、神原貴樹「ベンゾチアゾール基を有する新奇なピンサー型金属錯体の合成」第4回三大学（東京理科大・筑波大・大阪大）連携学生研究会 アトミック/ポリスケールテクノロジー連携研究会、長万部、2009年8月27日.

16. 山縣拓也、桑原純平、神原貴樹「可溶性ジケトピロロピロール誘導体の合成とその光学特性」第4回三大学（東京理科大・筑波大・大阪大）連携学生研究会「アトミック/ポリスケールテクノロジー連携研究会」、長万部、2009年8月27日.

17. 崔星集、桑原純平、神原貴樹「2デオキシ

グアノシンの水素結合を利用した超分子ポリマーの合成」第4回 三大学（東京理科大・筑波大・大阪大）連携学生研究会「アトムク/ポリスケールテクノロジー連携研究会」、長万部、2009年8月27日。

18. 桑原純平、神原貴樹「デオキシチミジン部位を主鎖に含む配位高分子の合成と性質」第58回高分子学会年次大会、神戸、2009年5月18日。

19. 桑原純平、神原貴樹「核酸塩基部位を側鎖に有する配位高分子の合成」日本化学会第89春季年会、船橋、2009年3月28日。

20. J. Kuwabara and T. Kanbara “Coordination polymers with nucleobase side-chain for development of a new artificial DNA”, Second International Symposium on Interdisciplinary Materials Science (ISIMS-2009), Tsukuba, March, 10th 2009.

21. T. Yamagata, J. Kuwabara and T. Kanbara “New synthetic approach to diketopyrrolopyrrole derivatives and their luminescence properties”, Second International Symposium on Interdisciplinary Materials Science (ISIMS-2009), Tsukuba, March, 10th 2009.

22. J. Kuwabara and T. Kanbara “Coordination polymers with nucleobase side-chain for development of a new artificial DNA”, Third International Symposium on Atomic Technology (ISAT-3), Tokyo, March, 5th 2009.

23. T. Kanbara and J. Kuwabara “Synthesis and Optical Properties of Pincer Palladium and Platinum Complexes having Thioamide Units”, the 25th International Conference of Photopolymer Science and Technology (ICPST-25), Chiba, June, 25th 2008.

[その他]
ホームページ等

http://www.ims.tsukuba.ac.jp/~kanbara_lab/index.htm

6. 研究組織

(1)研究代表者

桑原 純平 (KUWABARA JUNPEI)
筑波大学・大学院数理物質科学研究科・助教

研究者番号：70466655