

銅錯体のピリミジン環反転に連動する光機能の開発

西川 道弘*

Development of Photofunctions Collaborated with Pyrimidine Ring Rotation in Copper Complexes

Michihiro NISHIKAWA*

ABSTRACT : Two linkage isomers in copper complexes interconvert with pyrimidine ring rotation. The rotational isomerization is found to switch both luminescence and redox properties of the complexes. I described herein the summary of the novel functions such as dual luminescence caused by ring rotational isomerization, photoresponsive molecular switch based on photoinduced electron transfer driven rotational isomerization.

Keywords : coordination compounds, copper complex, redox, luminescence, rotation

(Received March 25, 2005)

1. はじめに

金属イオンの周りを有機物(配位子)が取り囲んで結合した分子である金属錯体は、有機物や無機物、ナノ粒子、高分子など他の物質群には見られない独特な物性を有し、応用や、既存の物質では達成できない機能の開発に重要である¹⁻⁸⁾。例えば[Ru(bpy)₃]²⁺(bpy = 2,2-bipyridine)やIr(ppy)₃(ppy = 2-phenylpyridine)とその類縁体が挙げられる(Figure 1)¹⁾。長寿命かつ電荷移動励起状態をとるものが多く、光のエネルギーを吸収した状態が利用しやすいため、OLEDや色素増感太陽電池、光化学エネルギー変換に有利な化合物群である¹⁻³⁾。[Ru(bpy)₃]²⁺のような錯カチオンの性質を評価するために、錯カチオンとの相互作用が小さい非配位性のカウンターイオンPF₆⁻との錯塩である[Ru(bpy)₃](PF₆)₂などがよく用いられる。BF₄⁻も同様の理由で頻繁に使われる。一方、可逆に酸化と還元を繰り返すことができる酸化還元活性(レドックス活性)である分子も多く、分子でできたトランジスタや長距離電子輸送が可能な分子導線が開発されている⁴⁻⁶⁾。例えばデカメチルフェロセン(DMFc)は酸化によりデカメチルフェロセニウム(DMFc⁺)になり、還元により元に戻るレドックス活性な分子である(Figure 1)。これらの物性を、金属や有機物の部分を自由に選択することで、望みの物性を

引き出すことができる点も大きな長所である。さらに、金属と有機物との結合は、室温付近で自由に組み替え可能な場合も多くある点も特徴として挙げられる^{7,8)}。

モーターたんぱく質は、回転を介してプロトン濃度勾配エネルギーをATP(化学エネルギー)へと変換する機能を有することが知られている⁹⁾。このような刺激変換を模倣した人工系として、非対称に置換したピリジルピ

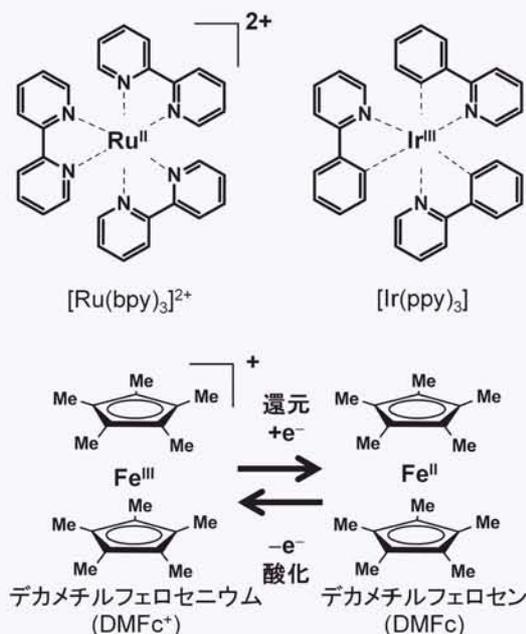


Figure 1 Chemical structures of [Ru(bpy)₃]²⁺, [Ir(ppy)₃], DMFc⁺, and DMFc.

* : 物質生命理工学科 助教 nishikawa@st.seikei.ac.jp



Figure 2 Two isomers of $[\text{Cu}(\text{Mepypm})(\text{DPEphos})]\text{BF}_4$ ($1\cdot\text{BF}_4$) and interconversion with pyrimidine ring rotation.

リミジンを配位子とした銅一価錯体のピリミジン環反転を制御することで、外部刺激を電気信号へ変換できる系が報告されている。分子運動と、可逆な酸化還元挙動の融合に基づく機能である¹⁰⁻¹³⁾。

この環反転系を光機能化させることで光、電気化学、分子運動が関連しあう物性が得られる¹⁴⁻¹⁸⁾。Figure 2 に用いた分子の化学平衡式を示す。このように入銅イオンの周りを有機物が取り囲んで結合した金属錯体においては、金属と配位子の両方の性質を相乗的に組み合わせることにより、簡単な構造でありながら複雑な現象や興味深い物性を引き出すことができる。銅に配位できる窒素原子を2個含んだピリミジン環を含んでいるところが鍵で、それは他の構造を維持したままで反転することができる。つまり分子の組成は同じだが性質が異なる二つの異性体をとる。メチル基が銅原子側を向いた異性体を*i*-異性体、メチル基が銅原子と反対側を向いた異性体を*o*-異性体と表記する。

銅錯体は他の金属錯体には見られない独特な性質⁹⁾を有しているため、この系は以下のような性質を示す。(i) 銅と配位子の間の結合は室温で十分に速く組み変わることができる(配位子置換活性)ため、これら二つの異性体はピリミジン環の反転により相互変換する。(ii) このタイプの銅錯体は一価と二価の間の可逆的な電子移動、酸化還元反応を起こす。その性質だが、銅一価錯体は正四面体形を好むのに対し、これを酸化した銅二価錯体は平面四角形や三方錐形など全く異なる構造を好むため、銅原子周辺にメチル基があると銅二価へと酸化されにくくなる(酸化還元電位が正側にシフトする)、すなわちメチル基が銅周辺に存在する*i*-異性体は、存在しない*o*-異性体に比べ、酸化されにくくなる。(iii) 銅一価錯体は、光励起状態で構造緩和をしたり溶媒分子が銅原子と結合したりして失活することが知られており、それを妨げるように銅原子周辺にメチル基があると、無いものに比べ、励起状態の寿命が長くなる、すなわちメチル基が銅周辺に存在する*i*-異性体は、存在しない*o*-異性体に比べ、発光寿命が長くなる。本稿では配位環反転の光機能化により、

配位環反転に由来する二重発光特性^{14,18)}、反転平衡の溶媒和イオン対依存性^{16,18)}、光電子移動で駆動する反転異性体化に基づく酸化還元特性のスイッチ機能^{15,17,18)}を示す系について述べる。

2. 配位環反転に由来する二重発光特性の発見

反転と光励起状態が関連しあう新奇物性の発見を志向し、非対称ピリジルピリミジン配位子とかさ高いジホスフィン配位子を含む銅一価錯体 1^+ の発光性について研究を進めた¹⁴⁾。室温ジクロロメタン中で配位子と銅一価イオンを混合することで新規銅一価錯体 $1\cdot\text{BF}_4$ を合成し、 $^1\text{H NMR}$ 、元素分析、単結晶X線構造解析で同定を行った。 $^1\text{H NMR}$ の温度依存性から、溶液中では*i*-異性体($\delta = 2.24$ ppm at 263 K)と*o*-異性体($\delta = 2.66$ ppm at 263 K)は室温で反転により相互変換していることがわかった(Figure 3)。溶液中における吸収スペクトル及び発光スペクトル

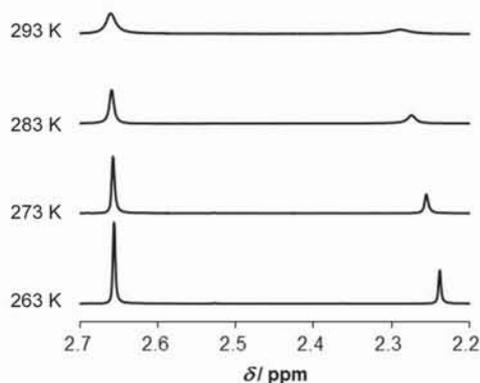


Figure 3 $^1\text{H NMR}$ spectra of $1\cdot\text{BF}_4$ in acetone- d_6 at 293 K, 283 K, 273 K, and 263 K. Adapted with permission from Nishikawa, M.; Nomoto, K.; Kume, S.; Inoue, K.; Sakai, M.; Fujii, M.; Nishihara, H. *J. Am. Chem. Soc.* 2010, 132, 9579-9581. Copyright (2010) American Chemical Society.

から、目的の錯体は類似の銅一価錯体に典型的な $\lambda_{\text{max}} = 378$ nmの吸収と、 $\lambda_{\text{max}} = 635$ nmの赤色発光を示した。溶液中の発光減衰曲線から、類似の構造をもつ銅一価錯体とは異なり、二成分の減衰が見られた。銅一価錯体では励起状態の構造変化を抑制すると発光寿命が長くなることから、減衰が遅い成分は*i*-異性体、速い成分は*o*-異性体の発光由来といえる。興味深いことに、長寿命成分は温度減少に伴い発光強度が小さくなるのに対し、短寿命成分は変化が小さかった(Figure 4)。反転異性体は電子励起状態の性質が異なることを示した。この*i*-異性体の発光の温度依存性は、遅延蛍光と呼ばれる、発光性が弱い三

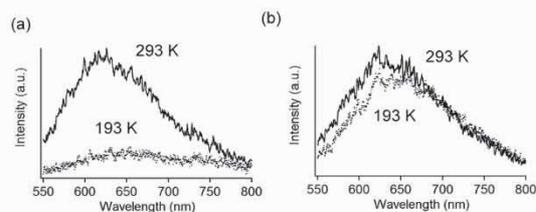


Figure 4 Time-resolved emission spectra of $1 \cdot \text{BF}_4$ in acetone at 293 K (solid line) and 193 K (dotted line) for the slower ($\tau = 40$ ns) component (a) and the faster ($\tau = 2$ ns) component (b). Adapted with permission from Nishikawa, M.; Nomoto, K.; Kume, S.; Inoue, K.; Sakai, M.; Fujii, M.; Nishihara, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 9579-9581. Copyright (2010) American Chemical Society.

重項励起状態から発光性が強い一重項励起状態への項間交差を伴う機構で、室温では熱励起され低温では熱励起されないためと考えられる。言い換えると環反転異性化による二重発光を示す分子を構築したといえる(Figure 5)。

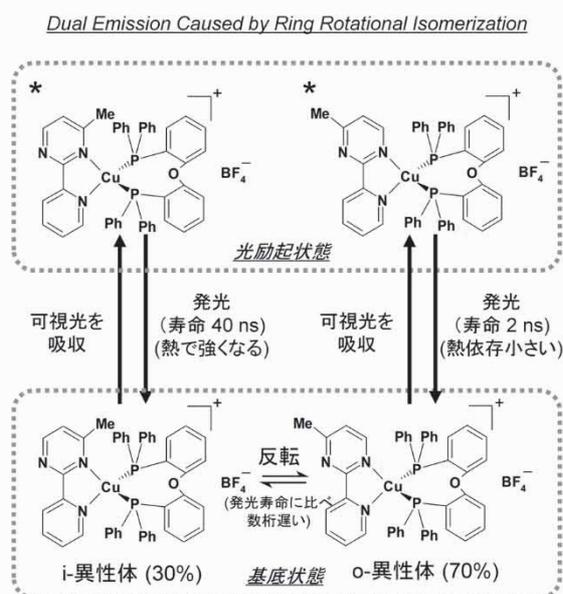


Figure 5 Conceptual diagram showing dual emission caused by ring rotational isomerization of $1 \cdot \text{BF}_4$.

3. 反転平衡の溶媒和イオン対依存性の発見

ジホスフィン部位を変更した新規銅一価錯体について、 ^1H NMR温度依存性の比較により、銅一価の環反転による相安定性の熱力学的挙動は溶媒に依存することを発見した¹⁶⁾。特にジホスフィン部位を変更した $2 \cdot \text{BF}_4$ (Figure 6) 挙動の検討、及びX線構造解析を行った。その結果、dppp部位の作る特異な立体環境により、接触イオン対中

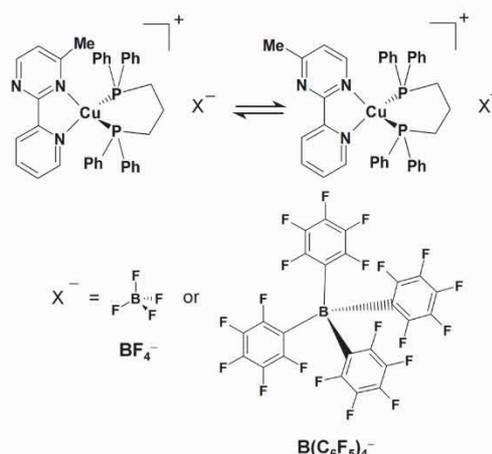


Figure 6 Chemical equilibrium between two rotational isomers of $[\text{Cu}(\text{Mepypm})(\text{dppp})]^+$ (2^*) and chemical structures of counterions.

で*i*-異性体のメチル基と対アニオンとの立体反発による不安定化が起こることが原因と示唆された。対アニオンが BF_4^- のときは*i*-異性体、 $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$ のときは*o*-異性体のみ含む単結晶が得られた(Figure 7)。溶媒和とイオン対に依存するメカニカルな相安定性の発見は、分子スイッチを弱い相互作用で機能化するのに役立つ。

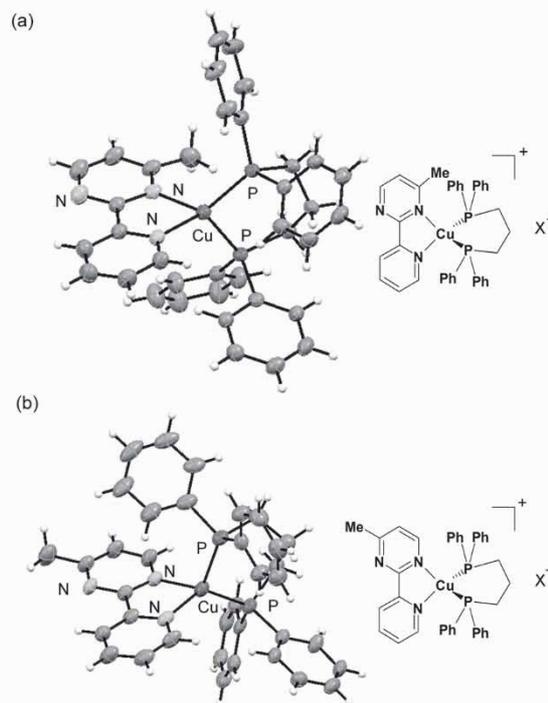


Figure 7 ORTEP views of the crystal structures of $2 \cdot \text{BF}_4 \cdot 0.5\text{MeOH}$ (a) and $2 \cdot \text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ (b). The displacement ellipsoids are drawn at 50% probability level. Solvent molecules and counterion are omitted for clarity.

4. 配位環反転の光駆動化：光電子移動で駆動する反転異性化に基づく酸化還元特性のスイッチ機能

1⁺, **2⁺**は可逆なレドックス反応を示さなかった。配位子を変更した **3⁺**において、反転を介して外部刺激を電気信号へと変換できる分子システムを、可視光で駆動させることに成功した(Figure 8)¹⁵⁾。新規銅一価錯体 **3-BF₄** を合成し **1⁺**, **2⁺**と同様に同定を行った。溶液中における電気化学測定とそのシミュレーションによる反転挙動の定量的考察、分光測定、添加実験により、光反転が起こる条件を探索した。以後光反転スキームの説明のため、*i*-異性体を *i*-Cu^I, *o*-異性体を *o*-Cu^I, *i*-異性体を一電子酸化したあとの異性体を *i*-Cu^{II}, *o*-異性体を一電子酸化したあとの異性体を *o*-Cu^{II} と表記する。電気化学測定の結果から、酸化還元により、*i*-Cu^Iと*i*-Cu^{II}, *o*-Cu^Iと*o*-Cu^{II}を可逆にスイッチすることができ、その酸化還元電位が0.16 Vシフトしていることがわかった。203K, ジクロロメタン中、デカメチルフェロセニウム(DMFC⁺)共存下では、光で*i*-Cu^I→*o*-Cu^Iが起こると予測できた。この予測は実験により再現できた(Figure 9)。上記の条件で光照射前のサイクリックボルタモグラムでは、二つの反転異性体由来の酸化還元波が観測された。光照射を行うと酸化還元波において*i*-体の減少と*o*-体の増大が見られ、照射後一旦加温すると、光照射前の酸化還元波が観測された。シミュレーション解析から、光照射前は*i*-Cu^I:*o*-Cu^I=3:7であったのに対し、光照射後は1:8であった。ボルタモグラムの変化は光照射と加温により再現性良く繰り返すことができ、光反転の高い可逆性を示している。これは以下のような機構で

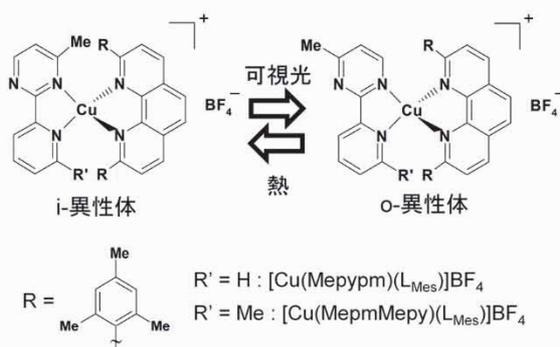


Figure 8 Conceptual diagram showing repeatable redox potential switching based on photoinduced electron transfer driven pyrimidine ring rotational isomerization. Chemical structures of two isomers of $[\text{Cu}(\text{MepmMepy})(\text{L}_{\text{Mes}})]\text{BF}_4$ (**3-BF₄**) and $[\text{Cu}(\text{Mepypm})(\text{L}_{\text{Mes}})]\text{BF}_4$ (**4-BF₄**) are displayed.

起きる。(i) $i\text{-Cu}^{\text{I}} + h\nu + \text{DMFc}^+ \rightarrow i\text{-Cu}^{\text{II}} + \text{DMFc}^0$ (光電子移動), (ii) $i\text{-Cu}^{\text{II}} \rightarrow o\text{-Cu}^{\text{II}}$ (銅二価反転, 速い, *o*-Cu^{II}が安定), (iii) $o\text{-Cu}^{\text{II}} + \text{DMFc}^0 \rightarrow o\text{-Cu}^{\text{I}} + \text{DMFc}^+$ (逆電子移動), 合わせると $i\text{-Cu}^{\text{I}} \rightarrow o\text{-Cu}^{\text{I}}$ であり, 光反転が起こる。生じた非平衡状態は熱で初期状態へと戻る。二つの異性体は電気化学ポテンシャルが異なる。したがって, 光と熱の外部刺激を, 反転を介して, 電気信号へと変換する分子システムといえる。この戦略の適用範囲は広く, 例えば系を化学試薬により部分酸化しても発現できる。この場合は*o*-Cu^{II}そのものが電子アクセプターとしてはたらくことで, DMFc⁺系より光反転が速い。これに対し **4-BF₄** は光反転挙動を示さず, 置換基効果により制御可能な機能であることがわかった¹⁷⁾。また光化学の点からも, フォトクロミック分子は光異性化に伴う色変化が必須だが, *i*-Cu^I と *o*-Cu^I との吸収スペクトルに差が小さいことを示

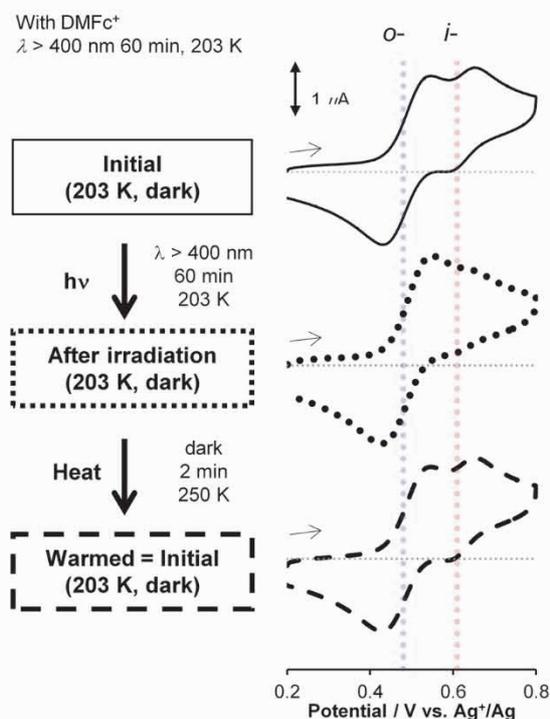


Figure 9 Photorotation experiments using **3-BF₄**, with notes about the procedures. Experimental cyclic voltammograms at a scan rate of 50 mV s⁻¹. Investigated DMFc⁺ systems comprising **3-BF₄** (0.45 mM) in 0.1 M Bu₄NBF₄-CH₂Cl₂ containing 1.8 mM DMFcBF₄ at 203 K in the dark. Top: initial state. Middle: after 60 min of visible light irradiation ($\lambda > 400$ nm) at 203 K. Bottom: after 2 min heating at 250 K in the dark. Adapted with permission from M. Nishikawa, K. Nomoto, S. Kume and H. Nishihara, *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, **134**, 10543–10553. Copyright (2012) American Chemical Society.

しており興味深い。以上から、あるエネルギー（光）を、分子運動を介して、別のエネルギー（電気信号）へと変換する機能を、人工分子で実現させた。

6. むすび

金属錯体分子スイッチの光機能化により、環反転異性を光、酸化還元と連動させた。発光は光励起状態の性質を反映しているため、今回の戦略は光化学反応や光電変換の制御にも展開可能である。環反転の光駆動化は、電気、磁気信号など人が扱いやすい出力に変換できたことを示しており、単光子検出や分子シグナル伝達ができる回路への展開が期待できる。

謝辞

本研究は東京大学大学院理学系研究科化学専攻の西原寛先生および久米晶子先生（現広島大学）の指導の下に行われました。また、東京大学グローバルCOE「理工連携による化学イノベーション」及び日本学術振興会の特別研究員制度から多大な支援を頂きました。この場をお借りして厚く御礼申し上げます。

参考文献

- 1) O'Regan, B.; Grätzel, M. *Nature* **1991**, *353*, 737.
- 2) Baldo, M. A.; Thompson, M. E.; Forrest, S. R. *Nature* **2000**, *403*, 750.
- 3) Campagna, S.; Puntoriero, F.; Nastasi, F.; Bergamini, G.; Balzani, V. *Top. Curr. Chem.* **2007**, *280*, 117–214.
- 4) Park, J.; Pasupathy, A. N.; Goldsmith, J. I.; Chang, C.; Yaish, Y.; Petta, J. R.; Rinkoski, M.; Sthena, J. P.; Abruña, H. D.; McEuen, P. L.; Ralph, D. C. *Nature* **2002**, *417*, 722–725.
- 5) Joachim, C.; Gimzewski, J. K.; Aviram, A. *Nature* **2000**, *408*, 541.
- 6) Kurita, T.; Nishimori, Y.; Toshimitsu, F.; Muratsugu, S.; Kume, S.; Nishihara, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 4525.
- 7) Collin, J.-P.; Dietrich-Buchecker, C.; Gaviña, P.; Jiménez-Molero, M. C.; Sauvage, J.-P. *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 477.
- 8) Armaroli, N.; Accorsi, G.; Cardinali, F.; Listorti, A. *Top. Curr. Chem.* **2007**, *280*, 69–115.
- 9) Junge, W.; Sielaff, H.; Engelbrecht, S. *Nature* **2009**, *459*, 364–370.
- 10) Nomoto, K.; Kume, S.; Nishihara, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 3830.
- 11) Kume, S.; Nomoto, K.; Kusamoto, T.; Nishihara, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 14198.
- 12) Kume, S.; Nishihara, H. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 415–417.
- 13) Kume, S.; Nishihara, H. *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 2299–2305.
- 14) Nishikawa, M.; Nomoto, K.; Kume, S.; Inoue, K.; Sakai, M.; Fujii, M.; Nishihara, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 9579–9581.
- 15) Nishikawa, M.; Nomoto, K.; Kume, S.; Nishihara, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 10543–10553.
- 16) Nishikawa, M.; Nomoto, K.; Kume, S.; Nishihara, H. *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 369–380.
- 17) Nishikawa, M.; Takara, Y.; Hattori, Y.; Nomoto, K.; Kusamoto, T.; Kume, S.; Nishihara, H. *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 8962–8970.
- 18) Nishikawa, M.; Kume, S.; Nishihara, H. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 10549–10565.