

## BODIPY の光物性における置換基効果と 亜鉛錯体の配位子への応用に関する理論研究

阪大院基工

○ 青木 笙悟, 名取 圭紀, 多田 隼人, 寺本 玲奈, 北河 康隆, 中野 雅由

### Theoretical study of substituent effect on optical property of BODIPY and its application for ligands of zinc complexes

○ Shogo Aoki, Yoshiki Natori, Hayato Tada, Rena Teramoto, Yasutaka Kitagawa, Masayosi Nakano

*Graduate School of Engineering Science, Osaka University, Japan*

#### 【Abstract】

4,4-Difluoro-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacene (BODIPY) is well known as a fluorescent dye, and the synthesis of various analogues has been reported. However, the effect of the substituent group is not systematically clarified. In this study, using 26 analog models constructed based on real systems, the effects of substituent group and its position on the frontier orbital and absorption wavelength were systematically investigated using the TD-DFT method. Then, we have summarized the results and succeeded in obtaining molecular design guidelines for absorption wavelengths. We also investigated the zinc complex involving dipyrine ligands.

【緒言】 BODIPY (ボロンジピロメテン)は蛍光性色素としてよく知られている。BODIPY 色素は Fig. 1 に示した骨格を有し、1968 年に初めて合成が報告されている。特徴として、高い蛍光量子収率を示すこと、また pH や極性に関わらず、その蛍光性を保ち、生体内などでも安定に存在することが挙げられる。それゆえ現在では、色素レーザー、生体蛍光プローブなど様々な方面にその光物性が利用され、今後さらなる応用を期待し、多くの誘導体が合成されている。また、近年 BODIPY の基本骨格であるジピリン骨格を配位子として有する 2 価の亜鉛錯体、bis(dipyrinato)zinc(II) complex において、溶媒により蛍光特性が変化することが報告されており、配位子としての応用も期待されている。BODIPY 誘導体は種々の構造修飾によって、その分光学的特性を変化させることが可能であるという特性を持つ。ただし、その官能基やその置換位置による効果の違いの原因は十分に明らかになっていない。他方、本系の主たる光特性は HOMO-LUMO で起こるため、モデル化合物を用いて系統的に置換基とフロンティア軌道の関係を調べ、その起源を解明、整理することで構造修飾による光物性の変化等を予測でき、BODIPY 誘導体合成における設計指針が得られると考えられる。また上記の亜鉛錯体のうち 2 つの異なる配位子を有する錯体(heteroleptic 錯体)には、特に非極性溶媒中で非常に高い蛍光量子収率を示すものが存在する。蛍光を示すためには励起状態において電荷分離(CS)状態とならないことが重要で、これはフロンティア軌道のエネルギー準位によって生じることが分かっている。

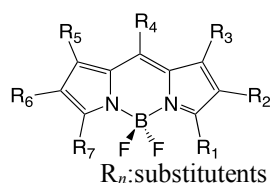


Fig.1 BODIPY dye

そこで本研究では、実際に合成されている分子を参考に Fig.1 の  $R_n$  ( $n=1\sim7$ ) にメチル基、エチル基、エチニル基及び 2,6-ジメチルフェニル基を様々な組み合わせで導入し、置換基とその位置によるフロンティア軌道エネルギーの変化の原因について、DFT 並びに TD-DFT 計算によって明らかにすることを試みた。

さらに、得られた HOMO-LUMO gap を参考に、蛍光を示すと考えられる配位子の組み合わせを持つ亜鉛錯体モデルを構築し、DFT 計算によって軌道エネルギーを調べた。

**【計算方法】**対象分子は Fig.1 の(R<sub>1</sub>, R<sub>7</sub>)、(R<sub>2</sub>, R<sub>6</sub>)、(R<sub>3</sub>, R<sub>5</sub>)にメチル基とエチル基、(R<sub>2</sub>, R<sub>6</sub>)にエチニル基、及び R<sub>4</sub>に 2,6-ジメチルフェニル基をそれぞれ組み合わせ導入して得られる 26 種類の BODIPY 誘導体及び、この誘導体を配位子として構築したモデル亜鉛錯体である。すべての計算で汎関数として B3LYP 法を、基底関数として 6-31+G\* を使用した。まず BODIPY 誘導体では基底状態の構造最適化を行い、TD-B3LYP 計算により励起状態を求め吸収スペクトルを算出した。亜鉛錯体では基底状態の最適化のみを行った。プログラムは Gaussian09 を用いた。

**【結果と考察】**Fig. 2 に示したように、まず、(R<sub>2</sub>, R<sub>6</sub>)にエチニル基を導入すると、LUMO が安定化し HOMO-LUMO gap が小さくなることがわかった。これはエチニル基が電子吸引基として振る舞い、安定化したと考えられる。(R<sub>1</sub>, R<sub>7</sub>)、(R<sub>2</sub>, R<sub>6</sub>)、(R<sub>3</sub>, R<sub>5</sub>)にメチル基を導入したものは HOMO も LUMO も不安定化させた。これはメチル基の電子供与性による不安定化と考えられる。(R<sub>3</sub>, R<sub>5</sub>)、(R<sub>2</sub>, R<sub>6</sub>)、(R<sub>1</sub>, R<sub>7</sub>)の順に HOMO の不安定化は大きくなり、HOMO-LUMO gap が小さくなった。無置換 BODIPY の HOMO の軌道解析の結果、置換基と結合している炭素の軌道係数の大きさが(R<sub>3</sub>, R<sub>5</sub>)、(R<sub>2</sub>, R<sub>6</sub>)、(R<sub>1</sub>, R<sub>7</sub>)の順に大きくなるため、この順にメチル基との相互作用が大きくなり不安定化が増大したと考えられる。また R<sub>4</sub>に 2,6-ジメチルフェニル基を導入することによる効果はほとんど見られなかった。これは、BODIPY 骨格のπ共役がベンゼン環に非局在しておらず、置換基効果が現れなかったためと考えられる。

以上の結果から置換基種と位置の組み合わせによるフロンティア軌道の変化の特徴を系統的にまとめ、吸収波長に関する分子設計指針を得ることに成功した。

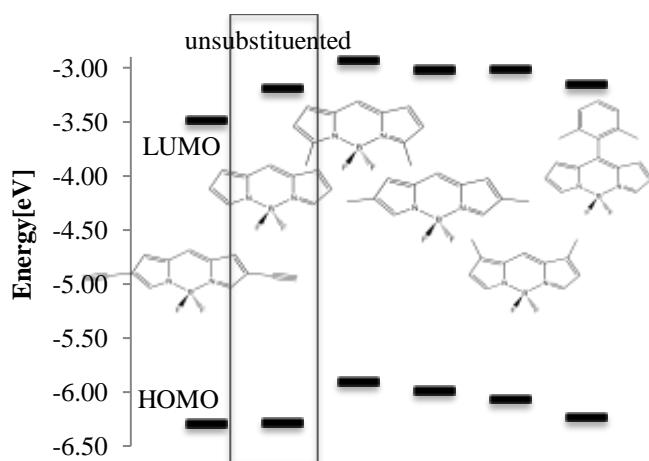


Fig. 2. Frontier orbital energy diagram

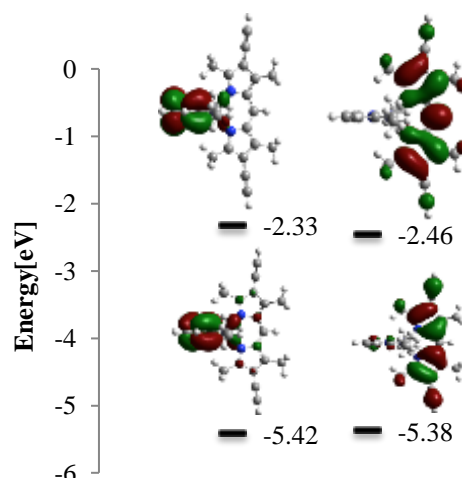


Fig. 3. Orbital energy of model complex

構築したジピリン亜鉛モデル錯体では、一方の配位子 A の HOMO-LUMO gap よりも、もう一方の配位子 B の HOMO-LUMO gap を小さくして B の軌道が HOMO、LUMO となるように配位子を組み合わせた。得られた軌道エネルギーは Fig.3 のようになった。これらの結果より配位子同士の比較により蛍光量子収率の高い錯体と同様のエネルギー準位を持つ可能性が高い組み合わせの錯体は亜鉛錯体として計算を行った場合にもそのエネルギー準位を有することが明らかになった。つまり高い蛍光量子収率をもつジピリン亜鉛錯体の設計には、配位子ごとの設計が有効であることが示された。

#### 【参考文献】

- [1] A. Loudet et al., *Chem. Rev.* 107, 4891-4932 (2007)
- [2] S.Kusaka et al., *Chem. Asian.* 2012, 7, 907-910