

# 2-4核磁気共鳴法を接点とした，分子化学と天然物化学による機能性物質開発

- 代表者 岩堀史靖 (化学 専任講師)
- 分担者 若槻康雄 (化学 教授)  
飯田 隆 (化学 教授)  
矢田 智 (化学 准教授)  
藤森裕基 (化学 准教授)  
柿山玄太 (化学 助手A)

## 【研究の概要および結果】

### 1. 研究目的

光反応性を有する固体物質に光照射を行なった時，その光化学反応は固体表面にのみ引き起こされる。これは光照射表面に限定されたダイナミズムの誘起であり，まさに機能性の発現であると見なすことができる。この現象を利用した機能性高分子表面の開発研究も進み，光による液晶配向制御などが既に広く知られている。このような例に留まらず，固体表面の化学修飾は引き続き多大な関心を集めており，今や単純な機能性付加のみならず，生理・薬理活性物質を表面修飾した機能性高分子の開発や，固体表面で進行する触媒反応などが産業面からも大いに注目されている状況にある。固体表面，それも高分子化合物の表面に着眼した機能化を目指すにあたっての基幹技術は，1) 担体となる高分子骨格の創製 2) 稼働部となる機能性分子の開発 3) 機能発現時における詳細な動的機構の把握以上の3点に集約される。しかしながら，単独の研究者がこれらの基幹技術を網羅することは決して容易ではなく，組織型の研究体制がより望ましいことは明白であるため，本共同研究では，文理学部自然科学研究所が有する核磁気共鳴 (NMR) 装置を接点とし，有機金属触媒，機能性高分子，生理・薬理活性物質，光反応性物質を専門領域とする複数の研究者が「分子化学と天然物化学の融合」による新たな機能性固体物質の開発を指向した研究を並行的に展開した。

### 2. 結果

ここでは上記概要の並行プロジェクト中の2) 稼働部となる機能性分子の開発の項目に絞って結果を述べる。光をトリガーとして機能性を発現する光化学反応物質を合成しNMRによって構造決定を行ない，光制御できる機能部位の設計指針の確立に繋げることを目指し，フォトクロミック化合物の合成と分光学的速度論考察を行った。フォトクロミック化合物とは，光的作用により分子量の変化を伴わず吸収スペクトルの異なる2つの状態を可逆的に行き来する性質を持つ化合物で，表示材料や記録材料への応用が期待され研究が進められている。HABI (= hexaarylbiimidazole) は代表的フォトクロミック化合物の一つである。HABIは光を照射するとラジカル的に解離し二分子のローフィルラジカルを生じ，光照射をやめてこれを暗所に静置するとローフィルラジカルは再結合しHABIに戻る。光解離時に生じるローフィルラジカルは溶液中に散逸してしまうため，再結合にある程度の時間(数時間～)を要していた。近年，申請者らは1,8-ナフタレン骨格で2つのローフィルラジカルを分子内で結合した1,8-TPID-naphthaleneを報告した (Figure 1)。

この1,8-TPID-naphthaleneでは，光解離したローフィルラジカルが散逸が抑えられ迅速な再結合が達成されている。本研究では，この1,8-TPID-naphthaleneの連結部分のフェニレン環にフッ素原子を導入した化合物を合成することに成功した。この分子修飾による構造的・電子的効果を検証するため，光生成ラジカル種の再結合速度を調べた。合成はScheme 1に示す経路で行った。

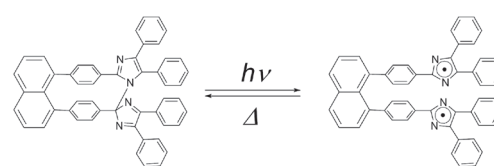
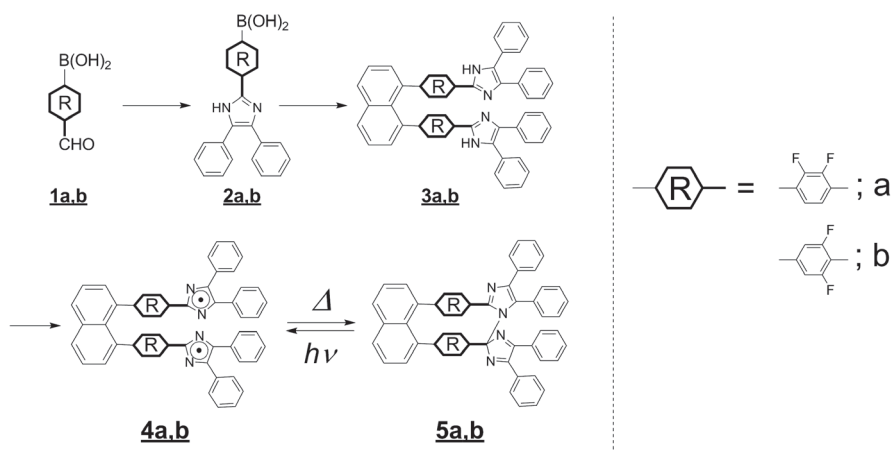


Figure 1. Photochromism of 1,8-TPID-naphthalene.

Scheme 1.



市販の **1a** から合成した **2a** と 1,8-diiodonaphthalene を Suzuki coupling によって **3a** とした。暗所、ベンゼン中で  $K_3[Fe(CN)_6]$  / KOH(aq.) を用いて **3a** を酸化して最終目的物である散逸抑制型 HABI 誘導体 **5a** に誘導した。暗所にてシリカゲルカラムクロマトグラフィーを行い、最終的に **5a** 淡黄色の固体として単離した。各化合物は  $^1H$  NMR, MS, UV によって構造を同定した。構造異性体である **5b** も同様の手法で合成した。

誘導体 **5a** のベンゼン溶液を脱気し紫外線 (400 nm) を照射すると、溶液は薄黄色から緑色に変化した。光生成種 **4a** の UV-vis スペクトルを測定すると、 $\lambda_{max} = 595$  nm であることがわかった。既報の無置換ローフィルラジカルの吸収は  $\lambda_{max} = 585$  nm であり、長波長シフトが認められた。

この溶液は暗所に静置すると淡黄色に戻り、フォトクロミック特性があることが確かめられた。そこで、室温付近の温度で 595 nm の吸収度の時間変化を測定し、**4a,b** と  $\rightarrow$  **5a,b** の再結合反応の速度定数を求めた。その結果をもとに作成した Eyring プロットを Figure 2 に示す。再結合反応の活性化エネルギーパラメータ ( $\Delta H^\ddagger$ ,  $-T\Delta S^\ddagger$ ,  $\Delta G^\ddagger$ ) を求めたところ、**4a**  $\rightarrow$  **5a** では  $\Delta H_a^\ddagger = 27.2$  kJ/mol,  $-T\Delta S_a^\ddagger = 56.9$  kJ/mol,  $\Delta G_a^\ddagger = 84.1$  kJ/mol であり、**4b**  $\rightarrow$  **5b** では  $\Delta H_b^\ddagger = 19.3$  kJ/mol,  $-T\Delta S_b^\ddagger = 64.1$  kJ/mol,  $\Delta G_b^\ddagger = 83.4$  kJ/mol と求められた。既報の無置換体と比較すると、 $\Delta H^\ddagger$  は無置換体に比べて低下するもののエントロピー項  $-T\Delta S^\ddagger$  が増大 ( $\Delta S^\ddagger$  は負側に増大) したために  $\Delta G^\ddagger$  が増加し、結果として再結合反応が遅くなっているということが明確に示された。

この結果について、今回の分子修飾に基づいた解釈を試みる。そもそも通常のラジカル中心同士の再結合反応では、活性化エネルギーがほぼゼロである場合が多い。HABI 誘導体の示す“活性化エネルギー障壁”は、ラジカル反応中心同士が再結合に適した原子配置に至るまでの構造的変化を誘起するために要するエネルギー障壁であると言えるだろう。 $\Delta S^\ddagger$  の減少は、再結合過程の遷移状態の自由度が減少したことを示している。一連の散逸抑制型 HABI 誘導体分子の遷移状態におけるイミダゾリル環の回転自由度は、無置換体  $> \mathbf{a} > \mathbf{b}$  の順に減少することが予測され、この傾向は活性化ギブズエネルギーの大小関係と一致する。以上のことから、今回の分子修飾による再結合速度の変化は、再結合過程

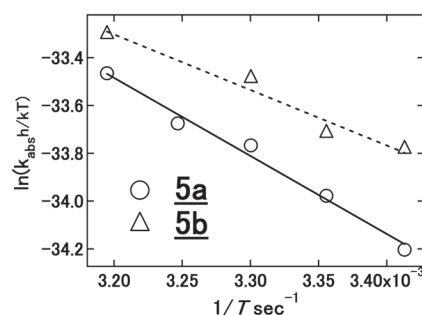


Figure 2. Eyring plot for the recombination process of **4a** and **4b**.

の遷移状態の自由度を制御したことでエントロピー支配的に反応速度が影響を受けた結果と考えることができる。

さて一方、連結部分ではなく末端ベンゼン環に置換基を導入した影響についても検討を行った。合成経路はScheme 2に示す通りである。前駆体は既報に従って合成し、**2c**と1,8-diiodonaphthaleneから前駆体であるビスロフィン (**3c**)を合成した。ここまでの各化合物は<sup>1</sup>H NMRおよび<sup>13</sup>C NMRによって構造を確認した。暗所、窒素下benzene中でKOH / K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] (aq)を用い**3c**を酸化して**4c**を発生させ、最終目的物である散逸抑制型HABI誘導体**5c**へ誘導した。**5c**のbenzene溶液に紫外線 (400 nm)を照射すると、溶液は薄黄色から緑色に変化した。光生成種の紫外可視吸収スペクトルを測定するとλ max = 645 nmであった。そこで、645 nmにおける吸光度の時間変化 (タイムコーススペクトル)を278 K, 283 K, 288 K, 298 Kで測定し、上述の化合物同様に速度論的考察を行った (Figure 3)。各温度における速度定数 (*k*)は*k*<sub>278K</sub> = 4.84 × 10<sup>-3</sup> sec<sup>-1</sup>, *k*<sub>283K</sub> = 6.68 × 10<sup>-3</sup> sec<sup>-1</sup>, *k*<sub>288K</sub> = 8.00 × 10<sup>-3</sup> sec<sup>-1</sup>, *k*<sub>298K</sub> = 1.24 × 10<sup>-2</sup> sec<sup>-1</sup>であった。速度定数は無置換体と比較して減少していることがわかり、再結合速度が遅くなったことが示された。次にEyring plot (Figure 4)を作成し、活性化エンタルピー (Δ*H*<sup>‡</sup>), 活性化エントロピー (Δ*S*<sup>‡</sup>), 活性化ギブズエネルギー (Δ*G*<sup>‡</sup>)を計算した。その結果、各パラメータはΔ*H*<sup>‡</sup> = 29.1 kJ/mol, Δ*S*<sup>‡</sup> = -222 J/mol·K, Δ*G*<sup>‡</sup> = 95.2 kJ/molと決定された。

これを既報の1,8-TPID-naphthalene (Δ*H*<sup>‡</sup> = 39.7 kJ/mol, Δ*S*<sup>‡</sup> = -119 J/mol·K, Δ*G*<sup>‡</sup> = 75.2 kJ/mol)と比較すると、**4c**→**5c**の再結合過程の反応活性化エンタルピーは既報化合物に比べて7割程度に減少しているものの、エントロピー項を考慮に入れた活性化ギブズエネルギーは逆に増大しており、これが再結合速度の低下に繋がっていることがわかる。本系のように活性化エントロピーに支配される形で反応速度が決定されるケースはむしろ少数派と言えるが、ラジカル再結合反応の遷移状態を考察する上で興味深い結果であると考えられる。

### 3. まとめ

本系のような散逸抑制型HABIは新しいカテゴリーに属するフォトクロミック化合物であり、再結合反応過程の詳細には不明な点も多い。今回の研究では、既報化合物のナフタレン-イミダザリル環を接合する1,4-フェニレン環にフッ素原子を導入した化合物と、末端ベンゼン環に塩素原子を導入した類縁体を合成し、その光化学特性と再結合過程の速度論に関する検討を行った。散逸抑制型HABIや光生成ローフィルラジカル対の電子状態・分子構造の変化が再結合反応速度に及ぼす影響を検討し、新しい機能性固体物質の開発に繋がる知見を蓄積することができた。本共同研究の成果により、機能性固体物質の開発に不可欠な稼働部分、それも光応答型分子部品となるファンクションユニットの物性に関する知見を得ることができたと結論できる。

Scheme 2.

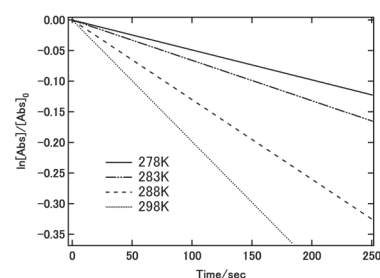
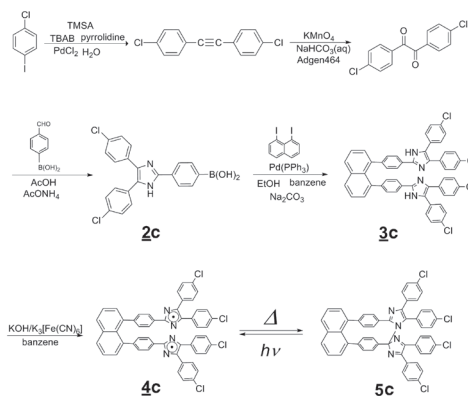


Figure 3. First-order plot for the recombination process of **4c**.

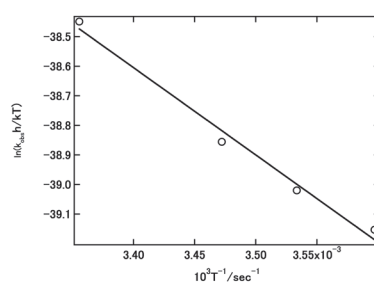


Figure 4. Eyring plot for the recombination process of **4c**.