

令和 4 年 5 月 18 日現在

機関番号：15401

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2019～2021

課題番号：19K05421

研究課題名(和文) 光による結合組み換えを利用したキノイド化合物の光反応に関する研究

研究課題名(英文) Study on photoreaction of quinoid derivatives with light-induced bond recombination

研究代表者

波多野 さや佳 (Hatano, Sayaka)

広島大学・先進理工系科学研究科(理)・講師

研究者番号：30648689

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)： 光照射による結合組み換えが起こるノルボルナジエン誘導体をフォトクロミック分子としてリンカー骨格に用い、光の作用によってジラジカル性を発現する新規キノイド化合物を創製した。各種測定および量子化学計算を行って、その光物性を明らかにした結果、目的化合物は光照射によって超短寿命な過渡種を経て、193 Kにおいて75 nsの寿命を有する三重項ジラジカルを形成し、元のフェノキノン誘導体に戻ることを明らかにした。今回合成した化合物は、光照射で生成するジラジカル種が短寿命種ではあったが、光の作用によってキノイド構造とジラジカル性の寄与をコントロール可能な新たな分子の光物性を明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

ラジカル種は反応性が高いため、新たな有機ラジカル分子を創製し磁気的相互作用および反応性を解明することで、今までの概念を覆す新たな反応やそれに伴う結合形成、分子骨格を見出す可能性があり、基礎研究として大変重要である。しかし、有機ラジカルは反応性が高いために扱いが困難なことが多く、研究報告例が少ないのが現状である。本研究では、光照射による結合組み換えで構造が変化するフォトクロミック分子をリンカー骨格とした新規フェノキノン誘導体を用い、光の作用によってキノイド構造とジラジカル性の寄与をコントロール可能な新たな分子の創製および光物性を解明し、扱いが困難な有機ラジカル分野の新たな研究戦略指針を示した。

研究成果の概要(英文)： A novel quinoid compound that generates a diradical species upon light irradiation was developed, with a norbornadiene derivative as a photochromic molecule, which undergoes bond recombination upon photoirradiation, as a linker skeleton. Various measurements and quantum chemical calculations have been performed to elucidate its photophysical properties. Upon light irradiation, the target compound forms a triplet diradical species with a lifetime of 75 ns at 193 K via an ultrashort-lived transient species and reverts to the original phenoxinone derivative. The photophysical properties of the target molecules were revealed, in which the quinoid structure and the diradical species can be switched by light, although the photoinduced diradical species was short-lived species in this study.

研究分野：有機光化学

キーワード：光有機反応 ラジカル種 キノイド構造 フェノキノン誘導体

1. 研究開始当初の背景

化学結合の形成・開裂は有機化学反応の基本を担う。化学結合がホモリティックに開裂する場合にはラジカル対が生成する。光有機反応ではラジカル機構で進行する反応も多く、その反応機構の解明や学術的な面からも有機ラジカルに関する研究が進展している。ラジカル種は反応性が高いため、新たな有機ラジカル分子を創製し磁氣的相互作用および反応性を解明することで、これまでの概念を覆す新たな反応やそれに伴う結合形成、分子骨格を見出す可能性があり、基礎研究として非常に重要である。しかしその一方で、反応性が高いため有機ラジカル種は扱いが困難なことが多く、研究報告例が少ないのが現状である。

有機分子の中にはキノイド構造とジラジカル性の両性質を有する化合物が存在する。Chichibabin's 炭化水素誘導体やフェノキノン部位を有するフェノキノン誘導体では、キノイド骨格を形成する中心部の構造の違いが最安定構造へのジラジカル性の寄与に影響を与えることが示唆される (図1)。これまでリンカー部位の構造が異なる誘導体を数種類合成し、その各々の磁氣的相互作用等の性質を比較検討する必要があったのに対し、最安定構造であるキノイド構造とジラジカル性の寄与を光の作用でコントロールする系が可能となれば、1分子のみで2つの状態を検討することができ、扱いが困難な有機ラジカル分野研究の新たな1つのアプローチを提示できると考えた。

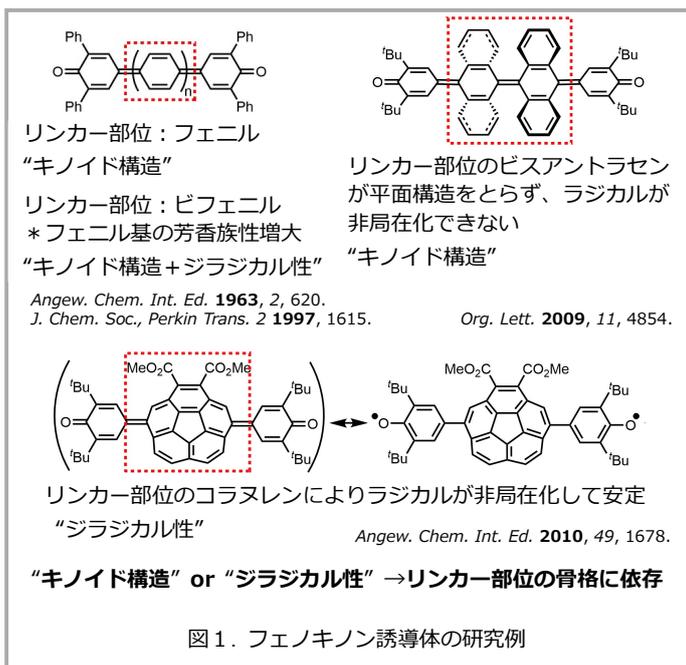


図1. フェノキノン誘導体の研究例

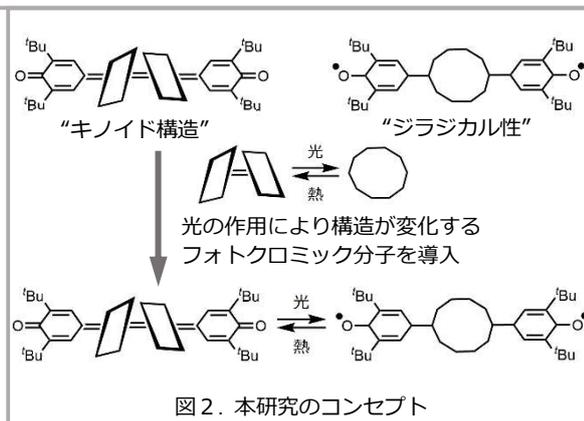


図2. 本研究のコンセプト

2. 研究の目的

本研究では、光照射による『結合組み換え』で構造が変化するフォトクロミック分子をリンカー骨格とした新規フェノキノン誘導体を用い、光の作用によってキノイド構造とジラジカル性の寄与をコントロール可能な新たな分子の創製および光反応を解明し、扱いが困難な有機ラジカル分野の新たな研究戦略指針を開拓することを目的とした。

3. 研究の方法

<分子設計>

ノルボルナジエン (NBD) は光照射により二重結合部位の『結合組み換え』が起こり、クアドリシクラン (QC) と呼ばれる多環状炭化水素へと構造変化するフォトクロミズムを示す。光照射によって生成した QC は、熱的または触媒の作用によって元の NBD に戻る (図3)。NBD は二重結合の両端の置換基によって、光照射で生成した QC から NBD への熱戻り反応を制御することも可能である。NBD は二重結合部位を有し、その両端の置換基は平面上に位置するが、光照射後は『結合組み換え』が起こり、分子構造が大きく変化するため、フェノキノン部位を連結するキノイド中心部位として適していると考えた。

そこで、本研究では、光照射によって『結合組み換え』が生じる NBD をリンカー骨格として用いることとした。

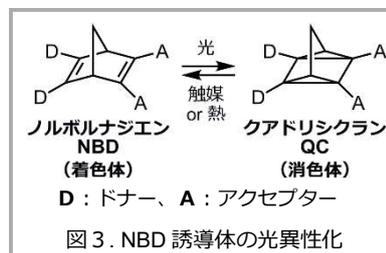


図3. NBD 誘導体の光異性化

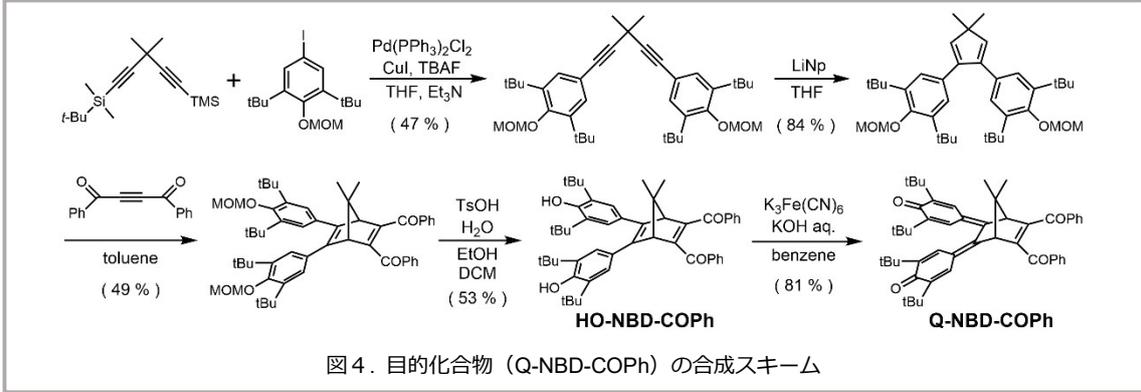
<合成と物性検討>

図4に目的化合物 **Q-NBD-COPh** の合成スキームを示す。数段階で合成した前駆体 **HO-NBD-COPh** を酸化したところ、キノイド構造体として目的化合物が得られた。

また、各種測定を行い、目的化合物 **Q-NBD-COPh** の光物性および反応機構の解明を行った。

<各種測定>

・単結晶 X 線構造解析・紫外可視分光測定 (吸収スペクトル測定、経時変化測定、低温条件下での時間分解吸収スペクトル測定)・レーザーフラッシュフォトリス測定・電子スピン共鳴 (EPR) 測定・温度可変 NMR 分光測定・FT-IR 分光測定・量子化学計算

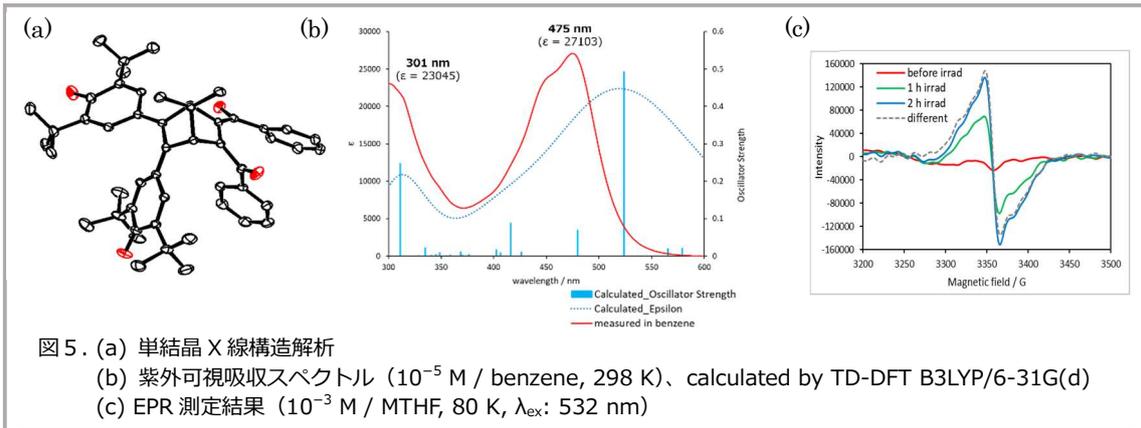


4. 研究成果

ジクロロメタン・ヘキサン混合溶液から、目的化合物 **Q-NBD-COPh** の結晶化に成功し、単結晶 X 線構造解析を行った結果、**Q-NBD-COPh** は NBD 骨格の片側がキノイド構造をとった構造であることが明らかとなった (図4、図5a)。

Q-NBD-COPh ベンゼン溶液の紫外可視吸収スペクトルから、**Q-NBD-COPh** は 300 nm および 475 nm に吸収帯を有することがわかった (図5b)。また、量子化学計算結果 (TD-DFT B3LYP/6-31G(d)) から、300 nm の吸収は NBD 骨格から COPh 部位への遷移、475 nm の吸収はキノイド由来であることを明らかにした。

80 K において、**Q-NBD-COPh** の MTHF 凍結マトリックスに可視光 (532 nm) を照射したところ、三重項種由来に特徴的なシグナルを観測し、照射時間とともにそのシグナルが増大することを確認したが (図5c)、反磁場領域にはシグナルは観測されなかった。次に、ナノ秒レーザーを用いた、低温下でのレーザーフラッシュフォトリス測定を試みたが、シグナルを観測することはできなかった。これらの結果から、**Q-NBD-COPh** は光照射によって、短寿命な三重項ラジカル種が生成することが示唆されたため、時間分解過渡吸収スペクトル測定および、時間分解赤外スペクトル測定を行った。



波長 400 nm のレーザーを用いた時間分解過渡吸収スペクトル測定では、470 nm 付近の吸収帯のブリーチング、および 530 nm 付近の吸収帯の減衰が確認されたが、完全に元のスペクトル形状には戻らず、短寿命な過渡種の他に寿命の長い成分が存在することが示唆された (図6a)。同様に、時間分解赤外スペクトル測定からも、キノイド構造の C=O に起因するピークのブリーチング (1610 cm^{-1}) と 1540 cm^{-1} 付近に新たなシグナルの出現を観測した (図6b)。さらに、 1540 cm^{-1} 付近に出現したシグナルが減衰後に、 1560 cm^{-1} 付近に微量ではあるが新たなシグナルが出現することがわかった。量子化学計算結果と合わせて、詳細に検討を行った結果、 1560 cm^{-1} 付近に観測されたピークは、**Q-NBD-COPh** への光照射によって生成すると考えられるラジカル種 **R-QC-COPh** に起因することが示唆された。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計3件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 波多野 さや佳
2. 発表標題 キノイド構造を有するノルボルネン誘導体の光反応に関する研究
3. 学会等名 第40回光化学若手の会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Sayaka Hatano, Chika Tanabe, Manabu Abe
2. 発表標題 Photo-reaction of Norbornene Derivative with Quinoid Structure
3. 学会等名 The 18th Asian Chemical Congress (ACC)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 波多野 さや佳, 田邊 千佳, 安倍 学, 石橋 千英, 朝日 剛, 岡島 元, 坂本 章
2. 発表標題 キノイド構造を有するノルボルネン誘導体の光反応
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------