

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 6 月 1 日現在

機関番号：12608

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2009～2011

課題番号：21550008

研究課題名（和文）粉末結晶解析による有機包接結晶の固相反応の解析

研究課題名（英文）Solid-state Reaction in Organic Inclusion Crystal Investigated by Powder X-ray Diffraction Analysis

研究代表者

植草 秀裕（UEKUSA, HIDEHIRO）

東京工業大学・大学院理工学研究科・准教授

研究者番号：60242260

研究成果の概要（和文）：

社会で広く使われている感熱紙であるが、紫外線により色素が分解し白地が黄変する事が知られており、低耐光性が問題とされていた。感熱紙に紫外線吸収能力を付与し問題解決するために、紫外線吸収能力の高い顕色剤として最適な、桂皮酸エステル誘導体を見いだした。さらに誘導体間の耐光性の違いは、結晶状態での分子配列の違いにより固相光二量化学反応が起こり、紫外線吸収能の低い化合物へと変化することを見いだした。

研究成果の概要（英文）：

The color of thermal paper turns yellow by UV light irradiation due to decomposition of color pigment. In order to resolve this low light fastness problem, a series of cinnamic acid esters that have UV light absorbing function were synthesized as new group of color developing compound. The difference of the light fastness is attributed to the molecular configuration difference in the crystalline state, which leads crystalline state molecular dimerization reaction by UV light and produces low UV absorbing compound.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009 年度	1,300,000	390,000	1,690,000
2010 年度	1,800,000	540,000	2,340,000
2011 年度	500,000	150,000	650,000
総計	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・物理化学

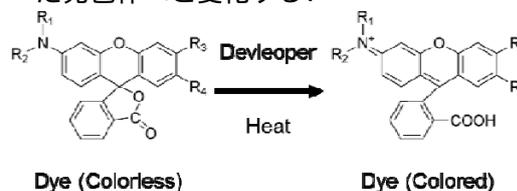
キーワード：結晶構造・粉末結晶解析

1. 研究開始当初の背景

感熱記録紙は現代社会においてはなくてはならない製品の一つである。

感熱記録紙による画像・文字・バーコードの印字は、含有する染料と顕色剤の 2 つの化合物による加熱反応が利用されている。感熱記録紙に用いられる染料フルオラン系化合物は通常状態では無色の化合物であり、酸存在下で開裂するラクトン環を分子内に有している。加熱により染料と顕色剤が融解すると、

固体酸である顕色剤から解離したプロトンがラクトン環を開裂、共役二重結合性が延びた発色体へと変化する。



感熱記録紙で、未だに解決が困難な課題は光耐久性、すなわち「耐光性」が低いことである。感熱記録紙は紫外光により、未発色部位（地肌）が黄変し、発色部位（画像）が褪色・消色してしまう。光照射による劣化は主にロイコ染料の光分解が原因である。

この対応として感熱層の上部に保護層を設け、紫外線吸収剤を添加する方法が検討されたが、新たな層の追加が必要なことや、紫外線吸収剤として使用する化合物の安全性が懸念されることが問題とされた。

また、染料の構造を改良、光分解しにくい染料の開発する方法はコスト、安全性の面が問題とされてきた。以上のように、感熱紙の耐光性を向上させるための新しい方法が求められる中、本研究を開始した。

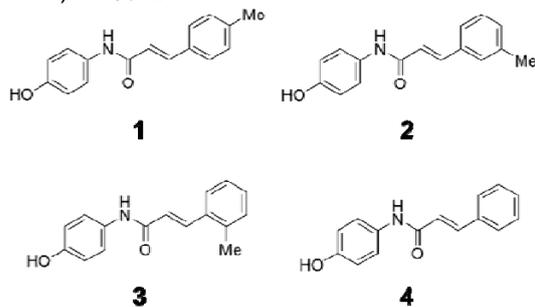
2. 研究の目的

本研究では感熱記録紙中に含有するもう一種の主要成分である顕色剤を改良することで染料の光分解を抑制し、感熱記録紙の耐光性を向上させることを検討した。このような新規顕色剤の開発は、感熱記録紙の光劣化に対する直接的な解決方法となる。そこで、紫外線吸収能を付与した顕色剤を開発する事、それによる感熱記録紙の耐光性向上のメカニズムを明らかにする事を本研究の目的とした。

3. 研究の方法

(1) 化合物の合成

新規顕色剤として、紫外線領域に広い吸収を持つ桂皮酸アミド誘導体を選択した。桂皮酸アミド誘導体 1 は次の手順に従い合成した。4-methyl cinnamic acid を dichloromethane に溶解、oxalyl chloride と dimethyl formamide を添加することで 4-methyl cinnamoyl chloride を得た。次に 4-amino phenol、炭酸水素ナトリウムを acetone と水の混合溶媒に溶解した。混合溶媒に 4-methyl cinnamoyl chloride を滴下し、室温にて一晩反応させた。反応液から溶媒を留去し、残分を methanol から再結晶することで桂皮酸アミド誘導体 1 (N-(4-Hydroxyphenyl)-4-methylcinnamoyl amide) を得た。



また、誘導体 2-4 も同様の方法により合成した。化合物の構造と純度は NMR、元素分析により同定した。

(2) 感熱記録紙の作成

感熱記録紙の含有成分は顕色剤として各種桂皮酸アミド誘導体もしくは 4-isopropoxy-4'-hydroxydiphenyl sulfone 5 (日本曹達(株)製: D-8) をそれぞれ単独で用い、ロイコ染料として 2-anilino-6-dibutylamino-3-methylfluoran 6 (日本曹達(株)製: PSD-290)、バインダーとしてポリビニルアルコール(クラレ(株)製: PVA-105)、填料として炭酸カルシウムを用いた。それぞれの化合物を 1.0: 2.0: 2.2: 7.0 (染料: 顕色剤: バインダー: 填料(重量比)) の比率で混合し、塗布液を調製した。塗布液を白色紙に塗布、乾燥した後、カレンダー掛け処理をして感熱記録紙を作製した。塗布液は乾燥質量で約 5.5g/m² となり、各成分は結晶状態を保ったまま層中に存在する。

(3) 感熱記録紙の耐光性試験(地肌部位)

作製した感熱記録紙の一部を切り取り、耐光性試験機(スガ試験機(株)製: 紫外線ロングライフフェードメーターU48型)を使用して未発色部位(地肌)の耐光性試験を実施した。試験前、6時間、12時間後の塗工紙をマクベス反射濃度計(Macbeth社製、型番: RD-918)を用い、フィルター#47(黄色)を用いて試験紙の光学濃度(Y値)を測定した。

(4) 結晶構造解析

各種誘導体の結晶構造解析は単結晶をそれぞれ室温にて単結晶X線構造解析装置((株)リガク製: R-AXIS RAPID)を用い、MoK α の単色化したX線を用いて行った。それぞれの構造はSHELXS-97を用いて直接法によって解き、SHELXL-97を用いて最小自乗法により精密化した。

(5) 拡散反射スペクトルの測定

化合物の拡散反射スペクトル(固体UVスペクトル)は紫外可視分光光度計(日本分光(株)製: JASCO V-560)を用いて測定した。

4. 研究成果

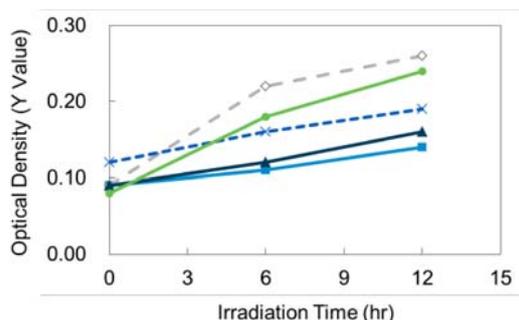
(1) 感熱記録紙の耐光性試験結果(地肌)

各誘導体を用いて感熱記録紙を作成し、未発色部位である地肌の耐光性試験を実施した。本試験では、試験前後で黄変度合いの変化が少ない感熱記録紙がより地肌部位の耐光性に優れていることとなる。表1に各顕色剤を用い、0, 6, 12時間後の地肌耐光性試験結果から算出した光学濃度値の一覧を、図1に既存の顕色剤5(薄い破線)と桂皮酸アミド誘導体1(薄い実線)、2(実線)、3(濃い実

線), 4 (濃い破線) の照射時間に対する光学濃度 (Y 値) の変化を示す。

< 表 1 光学濃度変化 >

Developer	Optical density		
	0 hr	6 hr	12 hr
1	0.08	0.18	0.24
2	0.09	0.11	0.14
3	0.09	0.12	0.16
4	0.12	0.16	0.19
5	0.09	0.22	0.26



< 図 1 光学濃度変化 >

本試験結果より, 誘導体 2-4 を用いると, 5 に比べて時間に伴う Y 値の上昇を抑制, すなわち感熱記録紙の黄変着色を期待通り抑制できることが確認できた。また, 用いたどの誘導体も 12 時間後の Y 値が 0.20 以下となり (2 (0.14), 3 (0.16), 4 (0.19)), すべて耐光性に優れた感熱記録紙であると確認した。なお, 誘導体 4 (点線) の初期値が高い原因は他誘導体に比べ結晶が黄色く, 作成した試験前の感熱記録紙が他誘導体使用時よりも着色しているためである。よって新規桂皮酸アミド誘導体 2-4 を用いることで染料分解による感熱記録紙の黄変を抑制することができることが明らかとなった。

しかし, 誘導体 1 を用いて作成した感熱記録紙は, 図 1 の耐光性試験の結果, 照射時間が長くなるにつれて地肌部位の黄変が進行した。よって新規桂皮酸アミド誘導体 1-4 は, 初期状態でほぼ同等の紫外線吸収能を有するにも関わらず, 紫外線照射による吸収能劣化については, 化合物による機能差が存在することが明らかとなった。

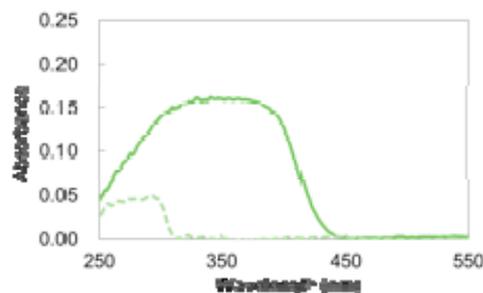
この吸収能劣化の原因を調べるために, 桂皮酸エステル誘導体 1 の光化学反応についてさらに調べた。

(2) 桂皮酸エステル 1 の光化学変化

照射に伴う誘導体自身の挙動を確認するため, 固相の桂皮酸アミド誘導体に光を照射, その変化挙動を確認した。その結果, 誘導体 1

は照射に伴って劣化し残存率が減少, 4 時間後には残存率が 0% まで低下することが確認された。さらに照射に伴う固体 UV スペクトルの変化について, 照射前 (実線) と 8 時間照射後 (波線) の固体 UV 測定結果を示す (図 2)。その結果, 誘導体 1 は照射に伴って紫外線吸収能が大きく低下することを確認した。

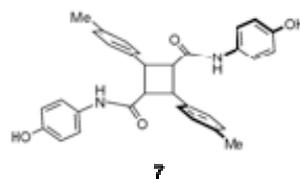
以上の結果より, 誘導体 1 は照射により他の化合物へ変化して残存率が低下すること, さらに新規化合物は紫外線吸収能が低いことが明らかとなった。同様の反応は感熱記録紙中の顕色剤でも起こっていると考えられる。よって本誘導体を用いた感熱記録紙への耐光性付与には紫外線吸収能を有するだけでなく, 化合物自身の光劣化が進行しないことが重要であることがわかった。



< 図 2 誘導体 1 の固体 UV スペクトル変化 >

(3) NMR 構造解析

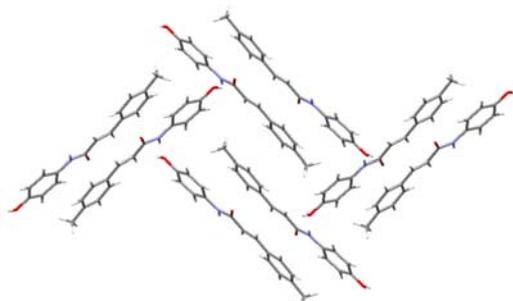
1 の光劣化挙動の詳細を確認するため, 固相での照射前及び 6 時間照射後の NMR 測定を実施したところ, 6 時間照射後の NMR スペクトル変化から, 照射により誘導体 1 の二重結合同士が [2+2] 環化反応を起こし, 環化生成物である二量体 7 が生成したことを確認した。この結果は, 元素分析の結果からも確認した。生成する二量体は反応時の分子の相対配置により 型, 型, 型, 型と分類される四種の異性体として得られる可能性があるが NMR 測定結果より二量体 7 は 型であることが分かった。



7

(4) 結晶構造解析

上述した結果より、誘導体 1 は固相への照射により二量化反応が進行、環化生成物である 7 が得られることが確認された。一部の桂皮酸誘導体を始めとする二重結合を有する化合物は、結晶中の分子配列が特定の条件を満たす事により、固相中で照射により固相二量化反応することが知られている。そこで実際に誘導体 1 が固相光二量化反応に適した分子配置（結晶構造）になっているかを確認するため、結晶構造解析を実施した。以下に結晶構造解析結果を示す（図 3、表 2）。



< 図 3 誘導体 1 の結晶構造 >

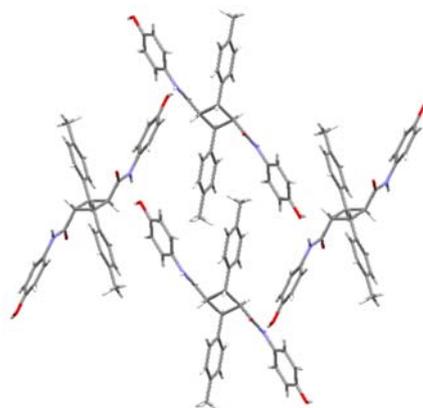
Space group	$P2_1/n$
a/Å	6.6796(4)
b/Å	21.6754(14)
c/Å	9.7556(7)
$\beta/^\circ$	94.919(2)
$V/\text{Å}^3$	1407.24(16)
Z	4
$R_1 [I > 2\sigma(I)]$	0.0412

< 表 2 誘導体 1 の結晶データ >

近接する二分子同士の位置関係を確認すると対称心を挟んだ関係にあり、二重結合同士が平行に配置されていた。また、それぞれの分子に存在する二重結合の中心点間の距離は 3.72 であった。これらの条件は、結晶中で[2+2]光二量化反応が進行するための二分子間位置に関する経験則である Schmidt 則を満たしている（二分子が平行に配置され、その二重結合間距離が 4.2 未満）。よって結晶構造解析結果より、誘導体 1 は照射により固相二量化反応が進行するに適した構造を有していることが確認された。

実際に誘導体 1 の照射時変化が固相中で進行、二量体が生成したかを確認するため、誘導体 1 の粉末結晶に 8 時間照射し methanol 溶液から再結晶、得られた結晶の構造解析を実施した。照射後化合物の結晶構造解析結果を次に示す（図 4、表 3）。その結

果、照射によって生成した化合物は誘導体 1 の二量体 7（型）であり、上述した NMR 測定結果と一致していることを確認した。



< 図 4 二量体 7 の結晶構造 >

Space group	$P2_1/n$
a/Å	6.8016(6)
b/Å	12.5421(10)
c/Å	16.2644(14)
$\beta/^\circ$	93.012(2)
$V/\text{Å}^3$	1385.5(2)
Z	4
$R_1 [I > 2\sigma(I)]$	0.0492

< 表 3 二量体 7 の結晶データ >

以上、誘導体 1 を用いても感熱記録紙への耐光性付与を達成出来なかった原因は、固相状態で照射することにより二量化反応が進行し、反応に伴い自身の吸収能が低下したためであることを明らかとした。

(5) 結論

本研究において以下を明らかにした。

- 未発色部位に高耐光性を発現する桂皮酸アミド誘導体を見いだした。
- 桂皮酸アミド誘導体を用いた感熱記録紙の耐光性付与には紫外線吸収能だけでなく、結晶状態の顕色剤自身が光劣化しないことが重要であった。
- 結晶構造解析結果から、桂皮酸アミド誘導体の光劣化の原因は結晶中で進行した光二量化反応であることを解明した。

本研究結果で得られた一連の誘導体のように、単一の化合物のみで感熱記録紙の未発色部位、発色部位の両方の耐光性を改善できる化合物はこれまで存在しなかった。本化合物群を用いることによる、新たな感熱記録紙への耐光性付与手法の確立が期待される。

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 10 件)

1. 兒玉 智史, 藤井 博, 佐藤 真一, 植草 秀裕, 「新規顕色剤を用いた高耐光性感熱記録紙の実現」, 日本画像学会誌, 51(2), 139-146(2012) < 査読あり >
2. K. Fujii, A. Sakon, A. Sekine, and H. Uekusa, "Reversible Color Switching of an Organic Crystal Induced by Organic Solvent Vapors", *Crystal Growth & Design*, **11**, 4305-4308(2011). < 査読あり >
3. K. Fujii, H. Uekusa, M. Fukano, H. Koshima, "Metastable polymorphic form of isopropylbenzophenone derivative directly obtained by the solid-state photoreaction investigated by ab initio powder X-ray diffraction analysis", *CrystEngComm*, **13**, 3197-3201 (2011). < 査読あり >
4. K. Fujii, K. Aruga, A. Sekine, H. Uekusa, K. Sohno, K. Tanaka, "In situ observation and mechanistic elucidation of metastable colored species in crystalline state photochromism of trans-biindenylidenedione", *CrystEngComm*, **13**, 731-733 (2011). < 査読あり >
5. K. Fujii, Y. Ashida, H. Uekusa, F. Guo, K. Harris, "Selective transformation pathways between crystalline forms of an organic material established from powder X-ray diffraction analysis", *Chem. Commun.*, **46**, 4264-4266 (2010). < 査読あり >
6. K. Fujii, H. Uekusa, N. Itoda, G. Hasegawa, E. Yonemochi, K. Terada, Z. Pan, K. Harris, "Physicochemical Understanding of Polymorphism and Solid-State Dehydration/Rehydration Processes for the Pharmaceutical Material Acrinol, by Ab Initio Powder X-ray Diffraction Analysis and other Techniques", *J. Phys. Chem. C*, **114**, 580-586 (2010). < 査読あり >
7. K. Fujii, Y. Ashida, H. Uekusa, S.

Hirano, S. Toyota, F. Toda, Z. Pan, K. Harris, "Vapor Induced Crystalline Transformation Investigated by ab initio Powder X-ray Diffraction Analysis", *Cryst. Growth Des.*, **9**, 1201-1207 (2009). < 査読あり >

[学会発表](計 15 件)

1. 兒玉智史他, 「感熱紙用新規耐光性顕色剤の光照射に対する挙動」, 平成 23 年度日本結晶学会年会, 2011 年 11 月 24 日, 札幌
2. H. Uekusa et al., "Pseudo-polymorphic transition of pharmaceutical crystals revealed by SDPD method", IUCr2011, Aug. 23, 2011, Madrid.
3. S. Kodama et al., "Behaviors of Novel Cinnamic Amide Developers Against Photoirradiation", IUCr2011, Aug. 24, 2011, Madrid.
4. 兒玉智史他, 「感熱紙用新規高耐光性顕色剤の開発研究」, 第 107 回日本画像学会研究討論会, 2011 年 6 月 6 日, 東京
5. S. Kodama et al., "Development of High Lightfast Developer for Thermal Papers", PACIFICHEM2010, Dec. 16, 2010, Hawaii
6. H. Uekusa, "Structural rearrangement of organic crystals in polymorphic transition investigated by ab initio structure determination from powder diffraction data", PACIFICHEM2010 Dec. 16, 2010, Hawaii
7. H. Ueksua et al., "Polymorphic transition of pharmaceutical crystals investigated by Structure Determination from Powder Diffraction data", ICMN2010, Nov. 24, 2010, Bandung.
8. H. Uekusa et al., "Pharmaceutical Polymorphs and their Phase Transitions Investigated by Ab Initio Structure Determination from Powder Diffraction Data", AsCA2010, Nov. 2, Busan.
9. 植草秀裕, 「粉末 X 線結晶解析による医薬品化合物の構造と物性」, 平成 21 年度日本結晶学会年会, 2009 年 12 月 5 日, 大阪

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.cms.titech.ac.jp/~uekusa/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

植草 秀裕 (UEKUSA, HIDEHIRO)

東京工業大学・大学院理工学研究科・准教授

研究者番号：60242260