

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25年 5月20日現在

機関番号：10101

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2010～2012

課題番号：22550030

研究課題名（和文）固体NMRスペクトルによる結晶中のペダル運動の解析

研究課題名（英文）Solid-state NMR study of pedal motion in crystals

研究代表者

原田 潤 (HARADA JUN)

北海道大学・大学院理学研究院・准教授

研究者番号：00313172

研究成果の概要（和文）：近年、アゾベンゼン類、スチルベン類など数多くの有機分子が結晶中で自転車のペダルを漕ぐような運動（ペダル運動）を行っていることが温度変化単結晶 X 線構造解析から明らかにされている。本研究では、いくつかの化合物について固体 NMR スペクトル測定を用いてペダル運動を調べ、ペダル運動に由来する配座変換の速度を求め、その温度変化からペダル運動の活性化パラメータを決定することが出来た。

研究成果の概要（英文）：Variable-temperature X-ray diffraction study had already revealed that many organic molecules, such as azobenzenes and stilbenes, undergo pedal motion in crystals. In the present study we have examined the pedal motion by using solid-state NMR spectroscopy. In some cases, we have succeeded in determining the rates of conformational interconversion through the pedal motion. The activation energy of the pedal motion was estimated from the temperature dependence of the rate of the process.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	1,600,000	480,000	2,080,000
2011年度	1,000,000	300,000	1,300,000
2012年度	1,000,000	300,000	1,300,000
年度			
年度			
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・有機化学

キーワード：構造有機化学，固体 NMR

1. 研究開始当初の背景

結晶中で分子は規則正しく、かつ、密に集合しているため、ほとんど静止しているのではないかと誤解されがちであるが、決して分子は静止している訳ではない。研究代表者はこれまで、結晶中でアゾベンゼン類、スチルベン類、ベンジリデンアニリン類など、多くの有機分子が自転車のペダルを漕ぐような運動（ペダル運動，図 1）を行っていることを、温度変化 X 線結晶解析によって明らかにして

きた。

例えば、最も基本的な有機分子の 1 つであるアゾベンゼンの母体化合物および誘導体の結晶構造のなかには、向きの異なる 2 つの立体配座（図 1，上，下の 2 配座）が重なった形の構造の乱れ（disorder）のあることが古くから知られていた。研究代表者はそれらの化合物について、単結晶 X 線構造解析を様々な温度において行い、存在割合の小さい立体配座が温度の低下とともに減少・消失するこ

とを見出し、それにより2つの立体配座がペダル運動によって相互に変換していると結論した。

同様の disorder の温度依存性をスチルベン類、スチレン類など多くの有機化合物の結晶について観測し、ペダル運動が結晶中における有機分子の一般的な運動様式であることを明らかにした。

さらに研究代表者は、ペダル運動が結晶中の光反応において決定的な役割を果たすことを、サリチリデンアニリン(SA)類のフォトクロミック反応(光照射による可逆的色変化)のX線結晶解析から明らかにした。SA類の結晶に光照射して起こる黄から赤への色変化は、安定なエノール体が光励起された後に、プロトン移動とペダル運動を行うことで、赤色のトランスケト体へと変化する互変異性化反応によって起こることがわかった。従って、SA類の結晶がフォトクロミズムを示すかどうかは、励起状態でペダル運動が起こるかどうかによって決まる。

現在では、ペダル運動は結晶中の光反応を理解する上で、つねに考慮しなければならない分子運動の一つであると認識されるようになってきている。

2. 研究の目的

本研究では、このペダル運動およびそれによってもたらされる配座変換の速度を固体NMRスペクトル測定によって明らかにする。これまでのペダル運動に関する研究は、そのほとんどがX線結晶解析による分子構造変化に関するものであり、その速度および活性化パラメータに関する情報はほとんど得られていない。ペダル運動の固相反応における役割を理解する際には、ペダル運動の時間スケールあるいは活性化障壁、そして、それらの分子構造・結晶構造依存性に関する情報は重要なものとなる。特に、光反応におけるペダル運動の役割は、ペダル運動が短寿命の励起状態においても起こる時間スケールを持つものであるかどうかによって大きく変わってくる。

固体NMRスペクトル測定は結晶中での分子運動の速度を調べるための最も有力かつ汎用的な方法であり、運動の様式・速度に応じて、線形解析・緩和時間測定など様々な手法を用いることができる。実際、tBu基の回転(3回軸ジャンプ)、フェニル基の回転(180°フリップ)など結晶中で起こることがよく知られている運動様式は、固体NMRスペクトルによる体系的な研究で、その運動のおおよその時間スケールが分かっているものが多い。そこで、本研究では様々な有機化合物結晶のペダル運動の速度を固体NMRスペクトルで調べ、そのおおよその速度領域を明らかにするとともに、温度変化測定により活性化パラメ

ータを求め、その分子構造および結晶構造による影響を考察する。

3. 研究の方法

これまでのX線結晶解析の結果から、結晶中でペダル運動が起こっていることが確認されているいくつかのアゾベンゼン誘導体およびスチルベン誘導体を合成し、¹³C CP/MAS NMRスペクトル測定を行った。得られた粉末試料について粉末X線回折測定を行い、そのパターンが単結晶X線解析の結果からシミュレートされるパターンと一致すること、つまり、粉末試料が単結晶と同じ結晶構造を有していることを確認した。パターンが一致しない化合物についても、異なる再結晶条件を検討することで、同じ結晶構造を持つ粉末試料として調製した。

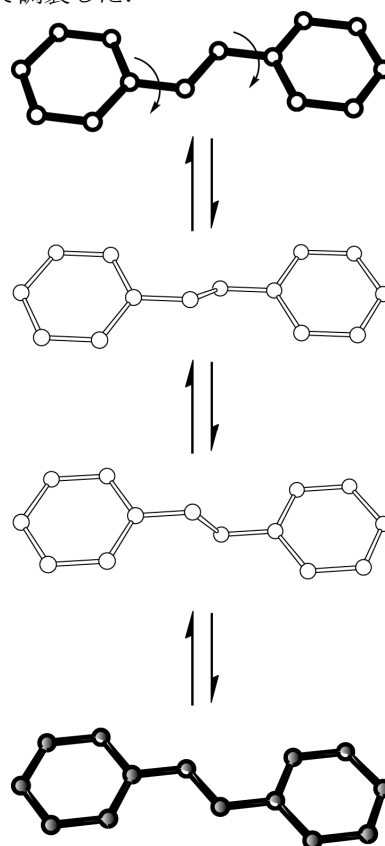


図1 アゾベンゼンのペダル運動

図1から分かるように、ペダル運動は2つのフェニル基の同時回転と、その逆方向の分子全体の回転が同期した運動と見ることができ。従って、分子内運動としてはフェニル基単独の回転(180°フリップ)と競合すると考えられる。図1に示すように、ペダル運動は結晶格子に対するフェニル基の向きの大きな変化を伴わず、周辺分子によって大きく阻害されることがない点で、フェニル基のフリップより有利となっていると予想できる。従って、フェニル基の180°フリップは結晶中

でも起こり得る運動様式ではあるが、ペダル運動が可能な分子骨格を持つ場合は、フェニル基のフリップではなく、ペダル運動が優先して起こると考えられる。しかしながら、これまで行ってきたX線結晶解析では、ペダル運動の検出は出来るが、フェニル基の回転が起こっているかどうかは判断できない。固体NMRスペクトルを用いれば、ペダル運動とフェニル基のフリップは区別可能であり、結晶中でペダル運動だけが起きているのか、両者とも起きているのか、その場合はどちらが容易で優先されるのかを調べることが出来る。そして、その結果を分子構造および結晶構造から理解する。結晶中でペダル運動と競合するフェニル基の180°フリップが起きているかどうかを確認する。

アゾベンゼンの結晶中に2つの配座A, Bが存在し、結晶構造にdisorderが観測されている場合のスペクトルを考える(図2)。アゾベンゼン類の2,6-位の¹³C化学シフトは溶液中では同じ値となるが、固体中で配座が固定されると十数ppmの大きな差を生じることが知られている。そのため、結晶中で2つの配座間の変換が非常に遅い場合には、1つの配座につき2本、合計4本のピークが観測されることになる(図2a)。試料の温度を上昇させ、配座変換の速度が増大すると、2対のピーク間の化学交換[C2(A)とC6(B), C6(A)とC2(B)]が起こり広幅化する(図2b)。さらに温度を上昇させ、配座変換が十分に速くなると、最終的には、等強度の2本のピークに変化することになる(図2c)。このスペクトルの線形変化を解析することで、各温度における配座変換の速度が求まり、その温度依存性から活性化パラメータが求まる。

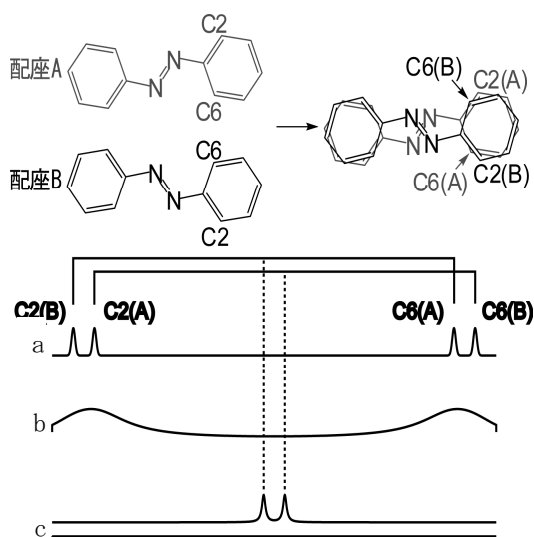


図2 アゾベンゼン類のペダル運動による¹³C NMRスペクトルの変化(C2, C6由来のピークのみ表示)

4. 研究成果

いくつかのアゾベンゼン誘導体およびスチルベン誘導体を合成して固体NMR測定に用いる粉末試料を調製した。これらの粉末試料を用いて測定した¹³C CP/MAS NMRスペクトルの線形解析を行った。いくつかの化合物については、ペダル運動に由来する配座変換の速度を求め、その温度変化からペダル運動の速度と活性化パラメータを決定することが出来た。その1例を図3に示す。この化合物においては、スペクトル変化をもたらす運動がフェニル基の180°フリップによるものでないことが確認できた。これによって、この化合物ではペダル運動がフェニル基の回転よりも優先して起きていることがわかる。

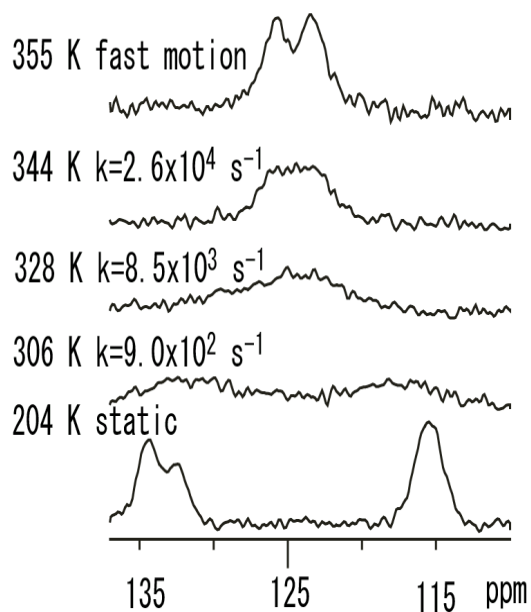


図3 アゾベンゼン類の¹³C NMRスペクトルの温度変化

また、結晶中でペダル運動によって発生する2つの配座の割合の偏り、あるいは、化合物による運動様式の違いをX線結晶解析から得られた結晶構造を詳細に調べることで説明することが出来た。それにより、結晶中でペダル運動がフェニル基の回転よりも優先して起こる原因が結晶中の分子間相互作用にあることが明らかとなった。

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5件)

- ① 原田潤, 結晶中における分子のペダル運動, 日本結晶学会誌, 査読有, 55, 2013, 19-23,

DOI:10.5940/jcrsj.55.19

- ② Y. Nakagawa, Y. Takahashi, J. Harada, T. Inabe, The bis(ethylenedithio) tetrathiafulvalene-based ionic charge-transfer complex with 2,3-dichloro-5,6-dicyano-*p*-benzoquinone, Acta Crystallogr., 査読有, C69, 2013, 400-402, DOI:10.1107/S0108270113003685
- ③ J. Harada, K. Ueki, M. Anada, Y. Kawazoe, K. Ogawa, Solid-State Photochromism of Chromenes: Enhanced Photocoloration and Observation of Unstable Colored Species at Low Temperatures, Chem. Eur. J., 査読有, 17, 2011, 14111-14119, DOI:10.1002/chem.201101717
- ④ 原田潤, 小川桂一郎, サリチリデンアニリン類結晶のサーモクロミズム. 50年ぶりの新解釈, 光化学, 査読無, 42, 2011, 64-68
- ⑤ 原田潤, 結晶中の分子の動きを見る, 化学と工業, 査読無, 63, 2010, 980

[学会発表] (計5件)

- ① 原田潤, Solid-state photochromic reactions of spiropyrans and spirooxazines, Challenges in Advanced Chemistry of Asia, 2012年12月8日, 札幌, 万世閣ホテルミリオーネ
- ② 原田潤, 結晶学による化学反応の可視化, 日本結晶学会平成24年度年会シンポジウム, 2012年10月26日, 仙台, 東北大学
- ③ 原田潤, 川添雄太, 小川桂一郎, Photochromism of spiropyrans and spirooxazines in the solid state, 2010環太平洋国際化学会議, 2010年12月15日, ホノルル(米国), ホノルル II ヒルトン
- ④ 原田潤, 有機固相光反応の追跡, 日本結晶学会平成22年度年会シンポジウム, 2010年12月5日, 吹田, 大阪大学

- ⑤ 原田潤, 川添雄太, 穴田雅英, 小川桂一郎, Solid-state photochromic reactions of spiropyrans and spirooxazines, IPOP2010 (6th international symposium on organic photochromism), 2010年10月20日, 横浜, 日石横浜ホール

6. 研究組織

(1) 研究代表者

原田 潤 (HARADA JUN)
北海道大学・大学院理学研究院・准教授
研究者番号: 00313172

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

小川 桂一郎 (OGAWA KEIICHIRO)
東京大学・大学院総合文化研究科・教授
研究者番号: 50114426