

専攻名	化学
学籍番号	201530085
学生氏名	松本 尚人
学位名	博士 (理学)
指導教員	新井 達郎

博士論文題目 Studies on Intermolecular Hydrogen Bond and Photochemical Properties of Aromatic Urea Compounds
(芳香族ウレア化合物の分子間水素結合と光化学的挙動に関する研究)

General Introduction

分子間水素結合は我々の身の回りに多く存在し、生体機能の一端を担っている非共有結合性の相互作用である。物質やイオン輸送、抗体認識などの生命システムは複雑な分子間の巧妙な相互作用に支えられており、水素結合は選択的かつ効率的な相互作用を行う上で極めて重要である。このような複雑な生命システムを材料化学やナノテクノロジーに応用した例として、生体や環境中のアニオンやカチオンを選択的に検出するイオン認識が挙げられる。有機酸や生体内のイオンを検出する化学センサーの開発は、生命現象の解明、環境測定、医療分野への適用も期待できる重要な分野である。充これまで、金属イオンなどのカチオンに対する優れた蛍光センサーが主に開発されている。しかし、アニオンに対するセンサーの開発はカチオンよりも多くの要求を満たすことが必要であるために分とはいえず、特にその詳細なメカニズムに関しての報告例は少ない。

アニオン受容体としてのウレア基は水素結合供与体として働き、 δ^- に荷電された化学種と分子間水素結合を形成する官能基である。分子間水素結合により化合物の電子状態が変化するため、ウレア化合物の発光は変化する。そのため、ウレア化合物は、アニオンの検出に利用される。さらに、ウレア部位同士の分子間水素結合形成による超分子ゲルも検討され、アニオン添加によるゾルゲル転移も研究されている。当研究室ではアントラセンにフェニルウレア基を導入した化合物に関して、アニオン添加時の光化学的挙動の変化に関して検討を行い、光反応ダイナミクスの検討を行ってきた。ウレア化合物のアニオン認識に関する研究はまだまだ発展途上であり、分子間水素結合系の光反応を詳細に検討することは光化学的、応用化学的に意義がある。

このような観点から本論文では、芳香環を導入したウレア化合物同士の分子間光反応およびアニオン種との光反応に関する研究とその反応機構の解明を行った。ピレン、アントラセンを導入したウレア化合物に着目し、第1-2章ではウレア化合物同士の分子間水素結合に起因するエキシマー形成、光二量化反応およびその反応制御、第3-5章では励起状態分子間プロトン移動反応の置換位置効果の検討、第6章では光異性化反応と分子間プロトン移動の相互作用の解明と異性化反応のスイッチング制御を課題とした。

Chapter 1 水素結合によるピレン-ウレア誘導体の会合エキシマー形成

ピレンなどの蛍光色素は、基底状態と励起状態にある分子が相互作用して分子間エキシマーを形成し、ノーマル蛍光の長波長側に新たな蛍光を発することがある。しかし、基底状態ではピレン分子間に作用する力は引力よりも斥力が優勢となるため、エキシマー蛍光は通常高濃度(10^{-3} M程度)で顕著になる。そこで、ウレア基同士の分子間水素結合と斥力の大小関係を調べるために、エキシマー形成反応を利用した。分子間水素結合が大きいほどエキシマー蛍光がより低濃度で観測されると期待される。本研究では、ピレン-ウレア誘導体である **1PUP** と **1DPU** の DMSO 溶液中、アルゴン雰囲気下における分子間水素結合相互作用を調べた(Figure 1)。 10^{-7} M という希薄溶液中においては、**1PUP** はピレン部分に局在化した励起からの蛍光のみを発するのに対し、**1DPU** は、局在励起からの蛍光に加え、530nm 付近に極大波長をもつ新しい発光帯を与えた。これは、**1DPU** では希薄溶液中でもエキシマー形成することを示し、ウレアの両端に配置されたピレンが積み重なっ

て安定化することを意味している。また、時間分解発光分光法により、エキシマー蛍光強度は、**1DPU** の濃度の増加とともに局在励起蛍光の強度に比べて相対的に強くなっていることが明らかになった。一方、テトラブチルアンモニウムアセテート (**TBAAc**) を添加すると、エキシマー蛍光が消失したので、アセテートとの水素結合がピレンの積み重なり構造に影響を与えることがわかった。したがって、陰イオンの非存在下では **1DPU** は分子間の水素結合相互作用に起因したエキシマー蛍光を与えるので、**1DPU** のウレア部位間の水素結合形成がエキシマーの形成をもたらす立体配座に有利であることを示している。また、**1DPU** 分子間の水素結合相互作用の強さが **1DPU** とアセテートイオンとの相互作用よりも弱いことを示している。以上の結果から、ウレア基に蛍光色素を対称的に導入することで希薄溶液中でも分子間エキシマーを出すこと、そしてアセテートイオンの添加によって分子間エキシマー形成を抑制できることを明らかにした。

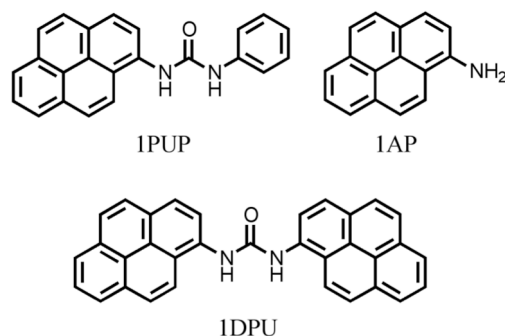


Figure 1. Pyrene 誘導体の化学構造

Chapter 2 ウレア基の水素結合によるアントラセン誘導体の分子間光二量化的制御

Chapter 1 ではウレア基に蛍光色素を対称的に導入することで希薄溶液中においても分子間エキシマーが生成すること、そしてアニオン添加によって分子間エキシマー形成が抑制されることを明らかにした。アントラセンの二量化反応はエキシマーを経由して起こるため、ウレアをアントラセンに導入すれば、光二量化反応の制御が可能になると考えられる。そこで本章では、アントラセンを対称的に導入したウレア誘導体、**nDAU** ($n = 2, 9$) を合成し、分子間水素結合を利用した希薄溶液中の光二量化反応およびその反応制御に関する研究を行った(Figure 2)。この時、アントラセンの2位と9位にそれぞれウレアを導入した化合物を用いて、置換部位に応じて二量化反応を制御できるよう、アントラセン-ウレア誘導体を設計した。これらの誘導体の **DMSO** 溶液中、アルゴン雰囲気下におけるエキシマー発光と光二量化反応、およびアセテートイオン添加時の挙動の変化を、分光学的測定を用いて詳細に検討した。

すべての誘導体は、 10^{-6} M の希薄溶液中であっても、その蛍光スペクトルの濃度依存性を示し、高濃度溶液では長波長領域の蛍光の相対強度が増大した。また、複数の蛍光寿命成分を示した。これは、**2DAU**, **9DAU** ともに分子間エキシマーを形成していることを示唆している。更に、照射実験を行ったところ、**2DAU** は吸光度の変化を全く示さなかったのに対し、**9DAU** は、分子間光二量化反応を示した(Figure 3)。これらの **nDAU** の光反応性における差は、分子間水素結合による **nDAU** の分子間会合によるアントラセン環の重なりの違いに依存すると考えられる。さらに、**TBAAc** を添加すると、添加量の増加に伴い **9DAU** の二量化量子収率が減少した。これは、**9DAU** とアセテートイオンが水素結合を形成することで分子間エキシマー形成を

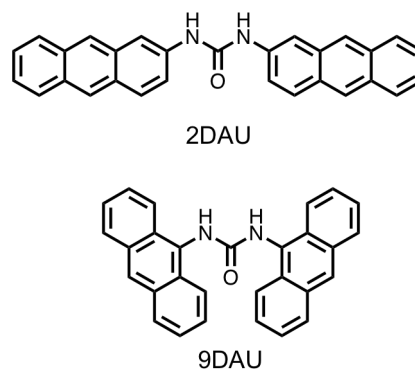


Figure 2. nDAU の化学構造

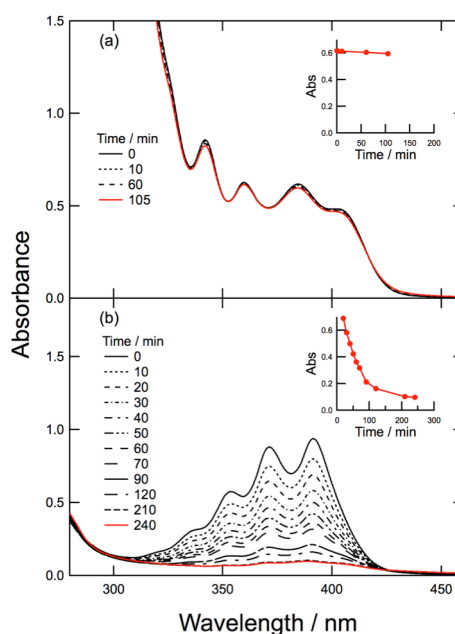


Figure 3. 光照射時の吸収変化(a)2DAU (b)9DAU

抑制し、その結果、分子間二量化反応の進行を抑制したためと考えられる。以上のことから、置換部位および TBAAc の添加がアントラセン-ウレア誘導体の二量化反応に影響し、添加する濃度に応じて異性を抑制できることを明らかにした。

Chapter 3 アントラセン-ジウレア化合物の励起状態分子間プロトン移動を利用した ON¹-OFF-ON² 蛍光センサー

陰イオンは生体内や環境中に多数存在する化学種であり、過剰量存在すると、生体機能異常や環境汚染に繋がる。そのため、陰イオンの濃度を迅速かつ簡便に検出可能な蛍光センサーとして、「ON¹-OFF-ON²」センサーの開発が行われている。これは陰イオンの濃度に応じた発光特性の変化を示すため、発光を観測することで陰イオンの濃度をより正確に検出できる。しかし既報の「ON¹-OFF-ON²」センサーの検出対象は強塩基性陰イオンに限られており、アセテートイオンに関しては未開拓な分野であった。そこで本章では、蛍光色素のアントラセンに、陰イオン認識部位であるフェニルウレア基を二つ導入した **9,10BtDSPUA** と **9,10BPUA** を合成し、分光学的測定によりアセテートイオンの検出能を検討した。(Figure 4)。

DMSO (ON¹) 中の **9,10BPUA** および **9,10BtDSPUA** の蛍光は、低濃度のアセテートアニオンの存在下で消光 (OFF) されたが、高濃度のアセテートアニオン (ON²) の添加により蛍光増強が起こった(Figure 5)。これらの化合物は、基底状態での水素結合相互作用を介してアセテートイオンと 1:1 会合体を形成し、光照射により励起状態分子間プロトン移動 (ESIPT) を起こすことで蛍光強度が減少し、OFF 状態となったことが、分光学的測定から明らかになった。アセテートアニオンの濃度を増加させると互変異性体の蛍光強度は減少し、モノマーの蛍光強度が増加した。詳細な分光学的測定の結果、アセテートアニオン 1 個がアントラセンジウレア化合物に配位した 1:1 会合体は ESIPT によって蛍光消光を引き起こすが、2 個配位した場合は ESIPT を抑制することにより蛍光増強が起こると考えられる。この ESIPT の抑制は、2 つのウレア基間の電子供与共鳴効果によって起こると考えられる。以上のように、アセテートアニオンの濃度検出のための ON¹-OFF-ON² 蛍光センサーを創成した。

Chapter 4 アントラセン-ジウレア化合物の置換位置に依存した励起状態分子間プロトン移動

Chapter 3 で我々はアセテートイオンの ON¹-OFF-ON² 蛍光センサーを発見した。この反応がアントラセンの 9,10 位置換体に特有の反応なのか、それともアントラセンに特有の反応かを調べることは、蛍光センサーの分子設計指針において重要である。そこで本章ではアントラセン環上の置換位置を変えたアントラセン-ジウレア化合物 (**1,5BPUA**, **2,6BPUA**) を新規に合成し、光化学的挙動の置換位置効果に関して研究した (Figure 6)。アントラセン-ジウレア化合物は、置換基のパターンに応じて異なる ESIPT 反応を示した。これらの化合物は基底状態の N-H と C=O 部分との間の分子間水素結合を介してアセテートイオンと会合体を形成した。置換基の位置は、励起状態の分子間プロトン移

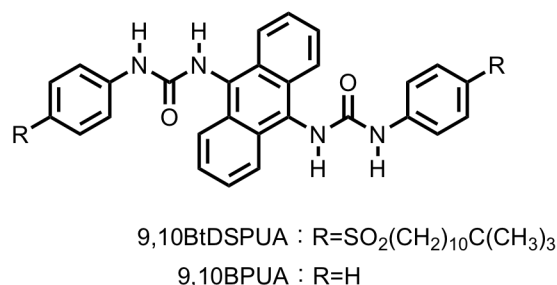


Figure 4. **9,10BPUA**, **9,10BtDSPUA** の化学構造

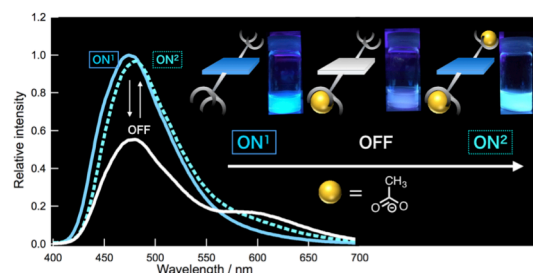


Figure 5. 「ON¹-OFF-ON²」センサー

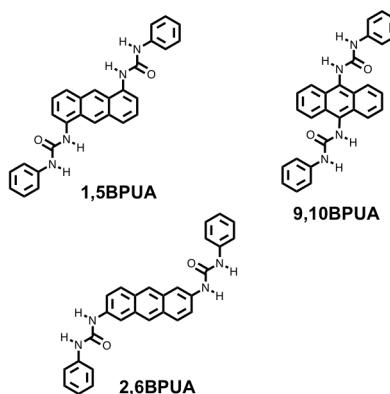


Figure 6. **1,5BPUA**, **2,6BPUA**, **9,10BPUAs** 化学構造

動に大きく影響し、ESIPTの速度定数解析によって1位および5位にウレア基を有する**1,5BPUA**は、アセテートイオンの存在下で互変異性体形成にエネルギー的に好ましいESIPT反応を示すことが分かった。対照的に、アントラセンの低電子密度位置(2および6位)にウレア基を有する**2,6BPUA**は、ノーマル体および互変異性体のLUMOエネルギー準位が逆転したためにESIPT反応を示さないと考えられる。詳細な分光学的測定は、ウレア基が電子求引性基として作用するため、ノーマル型のLUMOエネルギーレベルが低下したことを示した。さらに、**9,10BPUA**は、9位と10位の2つのフェニルウレア部分の間に強力な電子的相互作用を示し、酢酸イオンのON¹-OFF-ON²応答をもたらした。以上の結果から、アントラセン-ジウレア化合物の置換位置効果はESIPTの反応とON¹-OFF-ON²応答に重要な因子であることが明らかとなった。

Chapter 5 酢酸イオンを用いた芳香族尿素化合物の互変異性体の動力学解析：励起状態分子間プロトン移動の溶媒効果

Chapter 3で報告した**9,10BtDSPUA**は溶解性を向上するために長鎖アルキル基を導入している。これにより様々な溶媒に対し可溶となるため、溶媒効果を検討することが可能となり、これまで不明だった互変異性体の構造を知る手がかりが得られるかもしれない。そこで本章では、TBAAcの存在下での尿素化合物のESIPT反応の溶媒効果を報告する。比較対象として各種有機溶媒への溶解性を向上させるためにアルキルスルホン基を有するアントラセン-ウレア化合物(**9An**, **2An**)を合成し、DMSO、アセトニトリル、THFおよびトルエン中での分光学的測定を用いてESIPT反応の溶媒効果を調べた(Figure 7)。この章では、**9,10BtDSPUA**は**9,10An**と表記する。**9An**の互変異性体の蛍光は、**2An**および**9,10An**と比較してスペクトルが赤色シフトを起こし、さらに、顕著な溶媒依存性を示した。**9An**・ \cdots AcO⁻のESIPTの反応解析を含む溶媒の詳細な分光学的検討の結果、励起状態におけるノーマル体と互変異性体のエネルギーギャップはKamlet-Taft溶媒パラメータの1つである水素結合アクセプタの塩基性(β)に依存することが明らかになった。一方、**2An**はDMSOではESIPTを起こしたものの、他の溶媒中では互変異性体の蛍光が観測されなかった。これは、**9An**と比べて**2An**の方が互変異性体の励起状態が不安定になるためであると考えられる。また、**9,10An**の互変異性体の励起一重項状態は**9An**と異なり、溶媒の分極率に依存して安定になることがわかった。

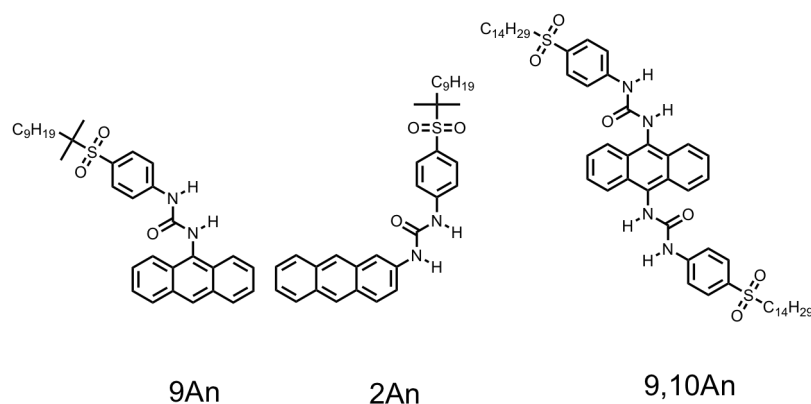


Figure 7. **9An**, **2An**, **9,10An** の化学構造

Chapter 6 スチルベン-ウレア化合物の cis-trans 異性化に対するアニオンの効果

光異性化反応は視覚という観点から生体に重要な基礎反応であり、フォトレジスト材料やフォトクロミック材料などの機能性材料に応用される反応でもある。スチルベンは光異性化反応を示すフォトクロミック分子の一つであり、熱に安定な構造である一方、光や熱による幾何異性体の構造制御が難しい。もし、スチルベンの幾何異性体の構造を自在に制御することが可能になれば、新たなフォトクロミック材料として応用できるかもしれない。そこで本章では、光異性化とプロトン移動の協同効果に基づいたスチルベンと尿素部分を含む新しいフォトクロミック材料を研究した。ベンゼン、ナフタレン置換のスチルベン化合物 **stPh**、**stNp** は *trans-cis* 相互異性化を示したのに対し、アントラセンを置換したスチルベン化合物 (**stAn**) は、*cis* 体から *trans* 体へのみ異性化反応を示した(Figure 8)。詳細な分光学的測定の結果、この特異な *cis* 体から *trans* 体への片道異性化は三重項励起状態を経て進行することが明らかになった。さらに、この片道異性化はフッ化物イオンの添加によって相互の光異性化への切り替えが可能であることがわかった。詳細なメカニズムを調べた

結果、フッ化物イオンを添加することで、基底状態分子間プロトン移動が起こることによって一重項励起状態から三重項励起状態への項間交差が大幅に抑制されることで、励起一重項状態での異性化経路を経由することで相互異性化になることがわかった。以上のことから、**stAn** は *cis* 体から *trans* 体へのみの異性化を起こし、フッ化物イオン添加による基底状態の分子間プロトン移動によって相互に光異性化反応を起こすことがわかった。

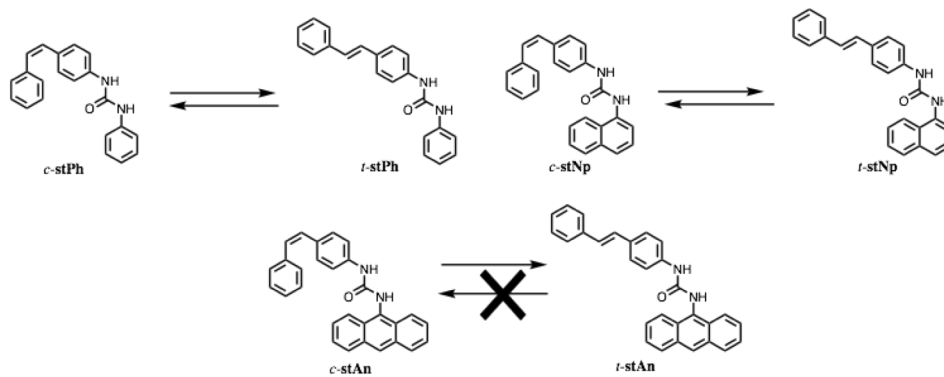


Figure 8. スチルベンウレア化合物の構造式. **stPh** と **stNp** は相互異性化だが **stAn** は *cis*-体から *trans* 体への片道異性化.