

Utility of Organic Fluorine Compounds in Molecular Designing of Functional Material

市川, 淳士
九州大学機能物質科学研究所物質合成部門光機能分子研究分野

小林, 宏
九州大学機能物質科学研究所物質合成部門光機能分子研究分野

園田, 高明
九州大学機能物質科学研究所物質合成部門光機能分子研究分野

<https://doi.org/10.15017/6566>

出版情報 : 九州大学機能物質科学研究所報告. 3 (2), pp.133-144, 1990-12-10. Institute of Advanced
Material Study Kyushu University

バージョン :

権利関係 :



機能物質の分子設計における有機フッ素化合物の特性の利用

市川 淳士・小林 宏・園田 高明

(九州大学機能物質科学研究所物質合成部門光機能分子研究分野)

Utility of Organic Fluorine Compounds in Molecular Designing of Functional Material.

Juniji ICHIKAWA, Hiroshi KOBAYASHI, and Takaaki SONODA

Abstract: The article reviews results of studies related to the utility of organic fluorine compounds in molecular designing of functional material which have been carried out heretofore in the division of material synthesis. Fluoro-substituents on azobenzene derivatives are highly effective to regulate the rate of thermal Z/E isomerization accompanied by their photochromic processes, mechanisms of the effect being investigated. Polyfluorinated tetraphenylboron ate-complexes are applied to regulate the tautomeric process between spiropyran and merocyanine in a hydrophobic solution phase and to construct effective electron-mediators in a similar hydrophobic phase.

1. 光感応機能誘導における有機フッ素置換基の特性の利用

- 1.1 アゾ色素類のフッ素修飾によるZ/E異性化の遅延効果
 - a)アゾベンゼン色素類のZ/E異性化機構
 - b)アゾベンゼン色素類のZ/E遅延緩和におけるフッ素置換基の効果
 - c)“push-pull”型置換アゾベンゼン誘導体の熱反応的Z/E異性化におけるオルト置換基効果
- 1.2 非極性有機溶媒中におけるスピロピラン色素類の熱反応的変色効果(クロモトロピズム)
 - a)フッ素修飾された高脂溶性安定テトラアリアルホウ素アート錯体の合成並びに高脂溶性ホウ素アート錯体とのイオン対形成を利用する金属イオンの疎水性有機溶媒への可溶化
 - b)非極性媒体中に可溶化された金属イオンによるスピロピラン類の酸触媒的開裂反応とメロンアニン体の安定化,並びにこれらの過程の分光学的

的特定

2. 有機フッ素化合物の特性を利用する電子伝達系の構成

- 2.1 液膜型電子伝達触媒系の構成
- 2.2 電子-プロトン同時伝達触媒の分子設計とその機能
- 2.3 均一系における電子-プロトン同時伝達反応

1. 光感応機能誘導における有機フッ素置換基の特性の利用

1.1 アゾベンゼン色素類のフッ素修飾によるZ/E熱異性化の遅延効果¹⁾

- a)アゾベンゼン色素類のZ/E異性化機構
アゾベンゼン誘導体のE/Z異性化におけるZ-体の熱反応的安定性は,アゾベンゼン色素類の光化学的変色特性の先端科学技術への応用の観点から大きな関心が持たれている。アゾベンゼン類のE-体から光反応的に

生成するZ-体は、一般に不安定であり、直ちに熱反動的に安定なE-体に戻る。この異性化過程については、Fig. 1に示すような反転及び回転遷移状態を経由する2つの競争的な1段階機構が考えられているが、両機構は異性化速度に対する溶媒極性効果によって区別できる。反転機構においては、遷移状態においてアゾ基窒素の1個はsp²-混成型を経由して反転し異性化するが、この場合、異性化速度に対する溶媒極性の効果は

小さい。これに対して、回転機構においてはメゾメリー効果によってアゾ基両窒素間の結合が単結合性になり、この単結合の回転によって異性化する。この機構においては、分極した遷移状態を経由するので溶媒極性によって異性化速度は大きく加速される。また、極性溶媒中でも高圧下では主に反転機構をとると考えられている。

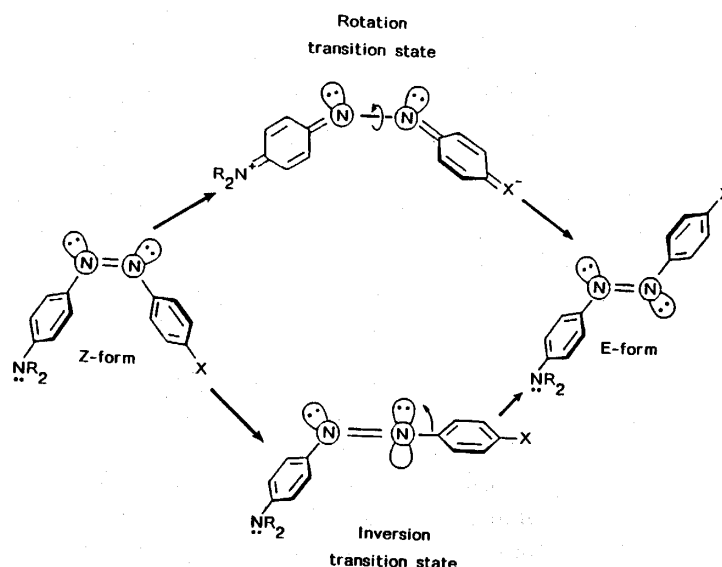


Fig. 1. Thermal Z/E isomerization of azobenzene derivatives via rotational and inversional transition states, respectively.

b) アゾベンゼン色素類のZ/E遅延緩和におけるフルオロ置換基の効果²⁾

染料等の色素材料の化学構造中にフルオロ置換基を導入して色素の光反動的分解あるいは光褪色を抑制する例は多く知られており、この観点から色素材料類のフッ素修飾は注目されている。光機能分子研究分野では、光機能性色素類のフッ素修飾の効果に注目し、その一環として芳香族アゾ化合物の熱反動的Z/E異性化速度におけるフッ素置換基の効果について検討した。その結果、Fig. 2及びTable 1に示す各種の含フッ素アゾベンゼンにおいては、オルト位、特に両オルト位にあるフッ素置換基はZ/E異性化を著しく遅延させるが、メタ及びパラ位のフッ素置換基は逆に異性化を加速することを見いだした。これらのアゾベンゼン類の異性化速度に対する溶媒極性効果は極めて小さく、異性化過程は反転遷移状態を経由していることを示唆している。

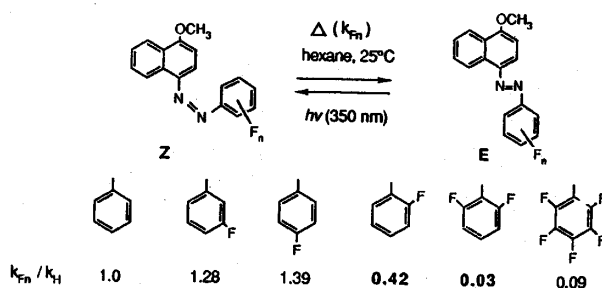


Fig. 2. Relative rates of thermal Z/E isomerization of some fluorinated 1-methoxy-4-naphthylazobenzenes.

Table 1. Relative rates of thermal Z/E isomerization of polyfluorinated azobenzene derivatives in hexane at 25.0°C, where that of unsubstituted phenylazo one being unity. The figures in parentheses indicate rate ratio in ethanol.

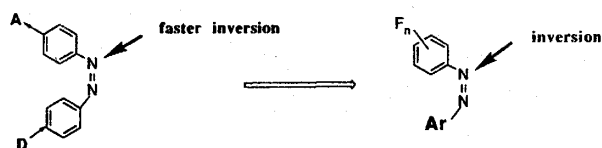
Coupler moiety	Phenylazo moiety	Relative rate		Rate ratio	
		Substituent	hexane	ethanol	k_H/k_{F_2}
4-(1-methoxy-naphthyl)	unsubst.	1.0 ^{a)}	0.8 ^{b)}	33 (20)	2 (6)
	2,6-F ₂	0.03	0.04		
	2,3,4,5,6-F ₅	0.06	0.2		
4-(N,N-dimethyl-aminophenyl)	unsubst.	0.8	0.7	44 (18)	2.5 (13)
	2,6-F ₂	0.02	0.04		
	2,3,4,5,6-F ₅	0.05	0.5		
4-(Anisyl)	unsubst.	0.03	^{c)}	1000	
	2,6-F ₂	3×10^{-5}	1×10^{-5}		
	2,3,4,5,6-F ₅	^{c)}	^{c)}		
3-(N-Ethyl-carbazyl)	unsubst.	0.06	0.03	20 (12)	10 (8)
	2,6-F ₂	0.003	0.002		
	2,3,4,5,6-F ₅	0.03	0.02		

^{a)} $k(\text{in hexane}) = 1.05 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$.

^{b)} $k(\text{in ethanol}) = 0.83 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$.

^{c)} not measured.

アゾ基に結合している芳香環上に置換された電子求引基は、アゾ基の2個の窒素の内の電子求引基に近い側の窒素の反転による異性化を加速すると考えられており、このことからメタ及びパラ位に存在する電気陰性度の大きいフルオロ置換基が、Fig. 3に示すように、アゾ基の内の近い側の窒素の反転を加速していると理解することができる。

**Fig. 3.** Probable inversion site of polyfluorinated azobenzene derivatives.

一方、オルト位、特に両オルト位にあるフッ素置換基の遅延効果は、Fig. 4に示すように、オルト位置換基による反転遷移状態の不安定化によるものと説明できる。理論計算によれば、反転遷移状態の sp -窒素上の孤立電子対と隣接する sp^2 -窒素上のそれとの間のクーロン反発を低減させることが反転遷移状態の安定化に重要であることが示されているが、両オルト位にフッ素置換基を有するアゾベンゼン色素の場合、上述

の孤立電子対間のクーロン反発は両オルト位の置換基による後方からの立体的支持効果によってさらに増大し、遷移状態を不安定化してZ/E反転を遅延させていると考えられる。同様の不安定化効果は、Table 2及びTable 3に示すように、両オルト位が電子求引的なクロロ基あるいは電子供与的なメチル基で置換されているアゾベンゼン誘導体の場合にも同様に観測されており、上述の立体効果に基づく推論を支持している。

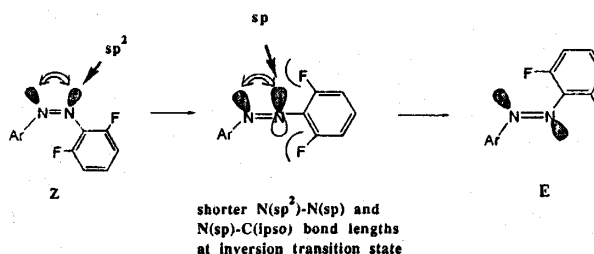
**Fig. 4.** Electronic repulsion between a lone pair of sp^2 -nitrogen and that of inverting sp -nitrogen.

Table 2. Half-life times, τ , of the Z-tautomers of 2,6-disubstituted phenylazo dyes with a range of coupler moieties in hexane at 25.0°C. τ_{rel} means those relative to that of unsubstituted phenylazo one.

Coupler moiety	Phenylazo moiety Substituent	τ / min	τ_{rel}
4-(1-methoxy-naphthyl)	unsubst.	11	1
	2,6-F ₂	380	35
	2,6-(CH ₃) ₂	2200	200
	2,6-Cl ₂	420	38
4-(N,N-dimethyl-aminophenyl)	unsubst.	86	1
	2,6-F ₂	2600 ^{a)}	30
	2,6-(CH ₃) ₂	3600 ^{b)}	42
4-(Anisyl)	unsubst.	950	1
	2,6-F ₂	3.5 × 10 ⁵ ^{c)}	370
	2,6-(CH ₃) ₂	7.1 × 10 ³ ^{d)}	7.5
3-(N-Ethyl-carbazyl)	unsubst.	190	1
	2,6-F ₂	4000	21

^{a)} converted to the value at 40°C from τ of 86 min measured in hexane at 70°C by Eyring's equation.

^{b)} converted to the value at 40°C from τ of 82 min measured in cyclohexane at 70°C by Eyring's equation.

^{c)} converted to the value at 40°C from τ of 75 min measured in hexane at 90°C by Eyring's equation.

^{d)} converted to the value at 40°C from τ of 24 min measured in hexane at 90°C by Eyring's equation.

Table 3. Half-life times, τ , of the Z-tautomers of 2,6-disubstituted phenylazo dyes with a range of coupler moieties in ethanol at 25.0°C. τ_{rel} means the same to that in Table 2.

Coupler moiety	Phenylazo moiety Substituent	τ / min	τ_{rel}
4-(1-methoxy-naphthyl)	unsubst.	14	1
	2,6-F ₂	350	25
	2,6-(CH ₃) ₂	1000	74
	2,6-Cl ₂	1200	86
4-(N,N-dimethyl-aminophenyl)	unsubst.	12	1
	2,6-F ₂	250 ^{a)}	21
4-(Anisyl)	unsubst.	620	1
	2,6-F ₂	8.4 × 10 ⁵ ^{b)}	1400
	2,6-(CH ₃) ₂	4.5 × 10 ⁵ ^{c)}	730
3-(N-Ethyl-carbazyl)	unsubst.	390	1
	2,6-F ₂	4700	12

^{a)} converted to the value at 40°C from τ of 17 min measured in ethanol at 70°C by Eyring's equation.

^{b)} converted to the value at 40°C from τ of 82 min measured in ethanol at 90°C by Eyring's equation.

^{c)} converted to the value at 40°C from τ of 62 min measured in ethanol at 90°C by Eyring's equation.

c) “push-pull”型置換アゾベンゼン誘導体の熱反動的Z/E異性化におけるオルト位置置換基効果
アゾベンゼン誘導体のアゾ基の両側に結合している

芳香環の一方の共役位置に電子求引基, 他方に電子供与基を有する場合, この置換様式を色素共役系における電子の動きに対応させて“push-pull”型と呼んでいるが, 4-ジメチルアミノ-4'-ニトロアゾベンゼンはこの典型例である。このもののニトロ基置換した側の芳香環の2',6'-位置にフルオロ, クロロ, 及びメチル基を導入した場合の熱反動的Z/E異性化速度に対する溶媒極性の効果を検討し, Table 4の結果を得た。溶媒極性は異性化速度に著しく大きな効果を与え, 極性溶媒中における“push-pull”型アゾベンゼン類の異性化は分極構造をとる回転遷移状態を経由して進行すると考えられる。従って, 回転遷移状態を経由するZ/E異性化においては両オルト位に存在するフルオロ, クロロ, あるいはメチル基のような置換基の動力学的効果は, 反転遷移状態を経由する異性化反応の場合とは異なることが予測される。極性溶媒中で電子求引的なフルオロ及びクロロ置換基が加速効果を示すのは, 置換基の大きな電気陰性によってFig. 5に示すようなN-N単結合性を持つ極限構造の寄与が増大し, 回転異性化を容易にしているものと考えられる。電子供与的なメチル基が両オルト位に存在する場合には逆にこの寄与が減少し, 相対速度は低下する。一方, 圧力効果の実験から, 2',6'-位無置換の“push-pull”型置換アゾベンゼンはヘキサン溶液中で反転機構により異性化していることが知られているが, ここで検討した“push-pull”型2',6'-2置換アゾベンゼン誘導体が両オルト位置置換基の有無や種類には依らずヘキサン溶液中ではほぼ等しい異性化速度を示すことは, これらがいずれも無極性溶媒中で反転機構によりZ/E異性化していることを示唆するものとして興味深い。

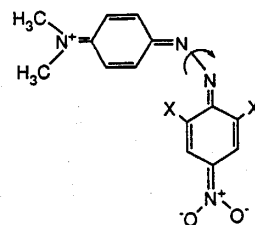
**Fig. 5.** Rotational transition state of “push-pull” azobenzene derivatives.

Table 4. Half-life times, τ , of the Z-forms of 2,6-disubstituted "push-pull"-type azobenzene derivatives in a range of solvents of varying polarities.

Substituents	Solvent			
	hexane	1,1,2-tri-chloroethane	ethanol	acetone
	τ /msec	τ /msec	τ /msec	τ /msec
unsubstituted	3.45×10^5	4.68×10^2	3.88×10	7.24×10
2,6-F ₂ -4-NO ₂	4.81×10^5 ^{a)}	67.4	9.44	8.68
2,6-Cl ₂ -4-NO ₂	2.68×10^5 ^{b)}	20.5	5.45	3.43
2,6-(CH ₃) ₂ -4-NO ₂	3.67×10^5 ^{c)}	1.37×10^3	5.61×10^3	^{d)}

^{a)} measured at 5°C.^{b)} measured at 30°C.^{c)} measured at 25°C.^{d)} not measured.

アゾベンゼン誘導体の熱反動的Z/E異性化におけるオルト置換基の動力学的効果は、置換基導入によるZ/E異性化速度の広範囲に亘る制御の可能性を示唆するものであり、また、2つの異性化機構を識別する新しい実験手段を提供するものである。

1.2 非極性有機溶媒中におけるスピロピラン色素類の熱反動的変色効果 (クロモトロピズム)

a) フッ素修飾された高脂溶性安定テトラアリアルホウ素アート錯体の合成並びに同アート錯体とのイオン対形成を利用する金属イオンの疎水性有機溶媒への可溶化

4級オニウムイオンなどの脂溶性安定有機カチオン種が各種の親水性アニオン種を疎水性有機溶媒中に強制的に可溶化する例は多数が知られているが、対応する脂溶性安定アニオン種の場合については知られている例は数少ない。光機能分子研究分野の研究者らは先に含フッ素官能基の特性を利用して、多数個のトリフルオロメチル基で修飾したテトラフェニルホウ素アート錯体(TFPB) (1) (Fig. 6a)を開発し³⁾、各種のカチオン型求電子種の関与する有機合成反応における相間移動触媒としての機能の研究を通じて、TFPB (1) の高脂溶性並びに化学的安定性を明らかにして来た⁴⁾。

ホウ素アート錯体TFPB (1) は、(イ) 各種の親水性カチオン種を“脱水和”の状態に疎水性有機溶媒中に抽出できる高脂溶性を有していること、及び(ロ) 立体的なかさ高さのために荷電中心距離が大きく、緩いイオン対を形成するので対カチオンの活量を大きくできること、の2点が大きな特徴であり、アニオン型相間移動触媒としての優れた機能はこの特徴に基づいて

いる。

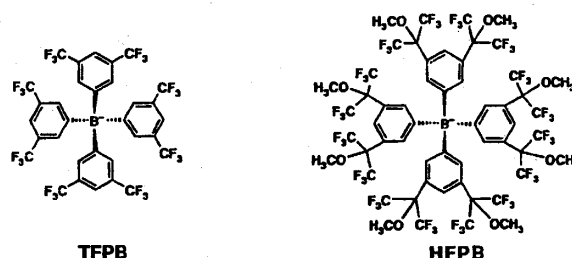


Fig. 6. Lipophilic boron ate-complexes: a) TFPB and b) HFPB.

この特徴をさらに拡張した脂溶性安定アニオン種の分子設計を種々検討し、TFPBよりもさらに多数個のトリフルオロメチル基を有するテトラキス [3,5-ビス(ヘキサフルオロ-2-メトキシ-2-プロピル)フェニル]ホウ素アート錯体(HFPB) (2) (Fig. 6b)を合成した⁵⁾。各種のアルカリ金属イオンとのイオン対を用いて評価したテトラフェニルホウ素アート錯体(HFPB) (2) の脂溶性は、一般の疎水性有機溶媒に対してTFPB (1) のそれよりも数倍高く、特にハロメタン系溶媒に特異な溶解度を示したことは特徴的である。テトラメチルアンモニウムとのイオン対は無極性溶媒の典型例であるヘキサンに対しても溶解性を示したが、同様にHFPBと各種有機オニウムとのイオン対の高脂溶性は、液膜型陽イオン選択電極の感応膜用イオン交換体としての利用に応用され、例えば、ビタミンB₁

(塩酸サイアミン) 選択電極においては従来のイオン交換体では到達できなかった 10^{-8} mol/lの低濃度ビタミンB₁の高感度検出を達成している⁶⁾。

一般に金属塩が非極性有機溶媒に難溶であるために金属イオンを溶解した均一系疎水性有機溶液の応用例は極めて少ない。しかし、疎水性有機溶媒中に溶解した金属塩、例えば非極性有機溶媒に溶解した臭化マグネシウム・エーテル錯体、は通常酸触媒と同様に挙動し、例えば炭素陽イオンを中間に生成するエポキシ環開裂反応等を促進する、等の特異な機能が期待できる。高脂溶性ホウ素アート錯体とのイオン対の形で非極性有機溶媒中に可溶化されたアルカリ金属イオンは脱溶媒和された、いわゆる“裸”の状態にあることが大きな特徴であり、HSAB理論に従えば、“軟らかい”塩基と“硬い”酸とを組み合わせた解離性の大きいイオン対である。従って、非極性有機溶媒を用いた均一溶液系においては“硬い”酸がルイス酸として機能することが期待できる。この特徴は、クラウンエーテル錯体やカルボン酸塩の形で非極性有機溶媒中に可溶化されたアルカリ金属イオンではエーテル酸素やカルボキシラート酸素に配位されているためにルイス酸

としての機能を期待できないのに比較して対照的である。

b) 非極性媒体中に可溶化された金属イオンによるスピロピラン類の酸触媒的環開裂反応とメロシアン体体の安定化、並びにこれらの過程の分光学的特定

フォトクロミック色素材料としての応用に関連して、スピロピラン色素類から光反応的変色効果に伴って生成するメロシアン体双極性構造の熱反応的安定化に大きな関心が寄せられている。すなわち、Fig. 7に示すように、スピロピラン型化合物は光反応的にピラン環を開裂して双極性構造を持つメロシアン体に変化する。この互変異性においてメロシアン体は相対的に不安定であり、熱反応的緩和過程を経てスピロピラン体に戻る。従ってスピロピラン色素の光信号記録材料としての応用においては、双極性メロシアン体の寿命の制御が注目され、記録された信号の耐久性を制御する方法としてスピロピラン色素の置換基による修飾や極性媒体の使用が試みられているが、必ずしも成功していない。

光機能分子研究分野においては、非極性媒体中にお

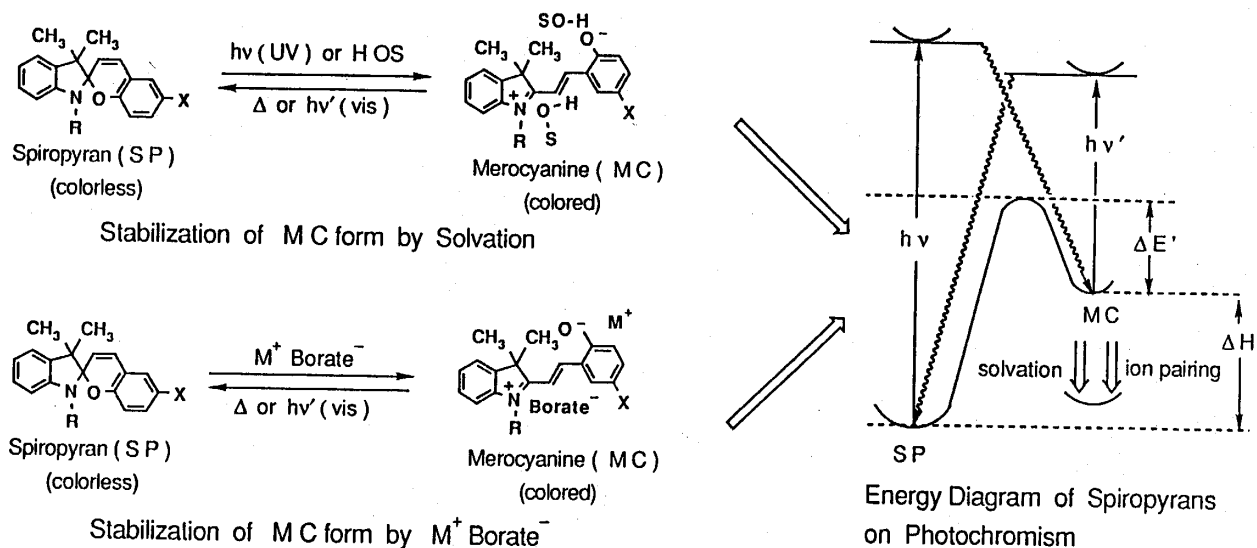


Fig. 7. Photochromic tautomerism between spiropyran and merocyanine, and its energy diagram.

けるメロシアン体双極性構造の安定化に脂溶性イオン対が形成する局所双極場を利用することを検討し、疎水性イオン対共存下に観測されたスピロピラン型色素の特徴的なクロモトロピズムからスピロピラン体が非極性媒体中において熱反応的にメロシアン体に異性化し、しかも安定に保持されることを見いだした⁷⁾。

脂溶性アニオン種としてTFPB (1) 及びさらに多数個のトリフルオロメチル基で修飾されたHFPB (2), またカチオン種として、アルカリ金属, 4級アンモニウム, オキソニウムを用いて, これらの脂溶性イオン対の存在下にTable 5に示す4種のスピロピラン型化合物のジクロロメタン及びトルエン溶液中における吸収スペクトルの変化を測定した。

Table 5. Effect of boron ate-complexes on isomerization from colorless spiropyran form to colored merocyanine one in dichloromethane: λ_{\max}/nm of the blank in UV region indicates the parent spiropyran form while that in a visible region the corresponding merocyanine form. Figures in parentheses indicate absorbance at λ_{\max} .



Ate-complex salt	Spiropyran			
	I	II	III	IV
	λ_{\max}/nm	λ_{\max}/nm	λ_{\max}/nm	λ_{\max}/nm
Blank	361(0.301) 347(0.312)	297(0.455)	345(0.648)	317(0.609)
NaTFPB	483(0.386)	390(0.037)	a)	553(0.035)
LiTFPB	483(0.118)	425(0.019)	a)	a)
(CH ₃) ₄ NTFPB	a)	a)	a)	a)
H ₃ OTFPB	440(0.757)	381(0.707)	b)	557(2.035)
NaHFPB	528(1.299) 506(1.280)	460(0.361) 378(0.223)	b)	553(0.044)
LiHFPB	528(1.291) 506(1.269)	455(0.223)	b)	553(0.432)
(CH ₃) ₄ NHFPB	a)	a)	a)	a)

a) no spectral change.

b) slight spectral change without appearance of new absorption maxima.

スピロピラン型化合物はジクロロメタンやトルエン中では可視部に吸収を示さないが、遮光条件下、上述の脂溶性イオン対を添加すると、アルカリ金属、オキソニウムの場合には可視部にメロシアン体に帰属できる新しい吸収が現れ、スピロピラン体が熱反応的にメロシアン体に異性化することを示した。その1例をFig. 8に示す。これらのメロシアン体は、遮光条件下では安定に保持される。この場合、イオン対のカチオン種が4級アンモニウムのように軟らかい酸で求電子性に欠ける場合には、吸収スペクトルの変化は観測されない。これらの結果から、疎水性溶媒中で脱水

和され、“裸”の状態にあるアルカリ金属イオンは、Fig. 9に示すように、スピロピラン橋頭位のC-O結合を切断するばかりではなく、生成したメロシアン体双極構造と対イオンの組み替えを行って安定な4中心型イオン対を形成し、メロシアン体を安定化する“硬い”酸であることが推測できる。

メロシアン体に帰属される新たな吸収の強度や波長域は添加したイオン対によって変化し、測定環境がシクロジエノン型とフェノレート型の2つの極限構造の寄与の大きさを変えることを示している。また、脂溶性アニオン種についてTFPBとHFPBを比較する

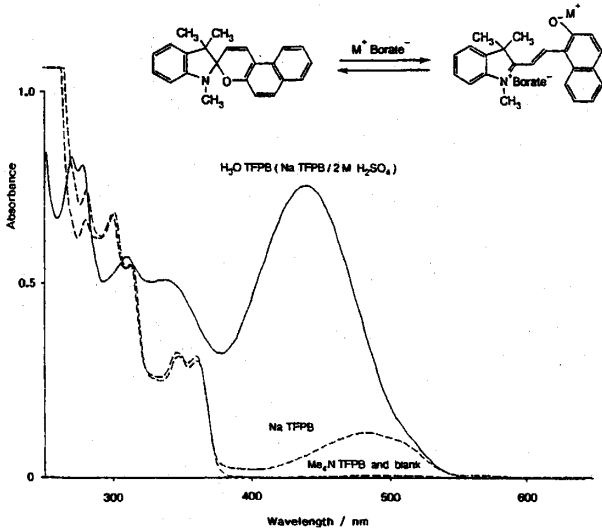


Fig. 8. Spectral changes of a spirocyanine by addition of tetraphenylboron ate-complex salts in dichloromethane.

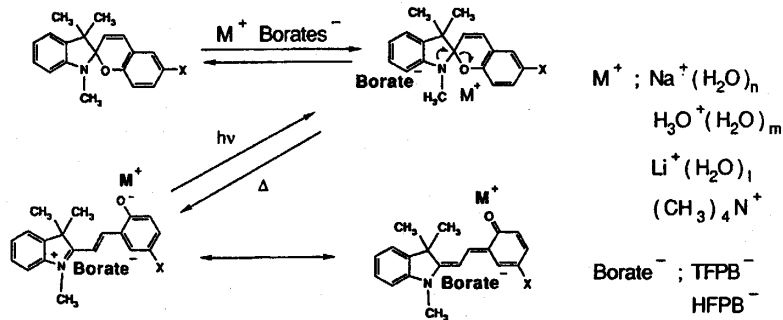


Fig. 9. Scheme of C-O bond fission of spirocyanine and stabilization of merocyanine by lipophilic boron ate-complex salt in hydrophobic media.

を有し、通常は無機アニオン種とイオン対を形成して塩構造をとっているために親水性が大きく、疎水性有機溶媒への溶解度は小さい。したがってアルキルピオロゲンによる酸化還元反応は一般に水又は極性溶媒系で行われ、しかも還元反応は全ての場合に、アルキルピオロゲンから電子のみが伝達され、次いで媒体からのプロトンの供与によって完結する。一方、疎水性有機液膜を通しての電子輸送反応や非極性有機溶媒中での還元反応に応用することを目的として、アルキルピオロゲンを疎水性有機溶媒に可溶化する種々の試みがなされている。

と、メロシアン体の吸収強度は後者の場合が大きい。このことは脂溶性安定アニオン種のかさ高さがルイス酸としての対カチオン種の活量を増し、その結果、互変異性平衡においてメロシアン体の割合が増大しているものと理解できる。

2. 有機フッ素化合物の特性を利用する電子伝達系の構成

2.1 液膜型電子伝達触媒系の構成

アルキルピオロゲン (N,N' -ジアルキル-4,4'-ピピリジニウム, RV^{2+}) は、1電子還元を受けて共鳴安定化したカチオンラジカル体($RV^{\bullet+}$)を与えるが、このものは容易に電子を放出して元のジカチオン体(RV^{2+})に戻る。その酸化還元電位が負の大きな値を有し、しかも可逆的である特徴に着目されて、光誘起電子移動反応、太陽光エネルギーの変換・貯蔵技術、電子移動の関与する有機合成反応等、広汎な研究分野において有効な電子伝達体として利用され、また、その酸化還元挙動が研究されている。この化合物は2価の正電荷

光機能分子研究分野においては、先に超脂溶性安定アニオン種であるテトラキス[3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル]ホウ素アート錯体($TFPB^-$) (1)をメチルピオロゲン(MV^{2+})に組み合わせて安定な脂溶性イオン対を形成すること、及び2つの水相を有機液膜により仕切った水相 (I) - 有機液膜 - 水相 (II) 型の3相系 (Fig. 10)において、有機液膜中に保持された上述の脂溶性安定イオン対が水相 (I) 中の電子供与体から水相 (II) 中の電子受容体に触媒的に電子を輸送する電子伝達体として有効に機能することを見いだした⁸⁾。

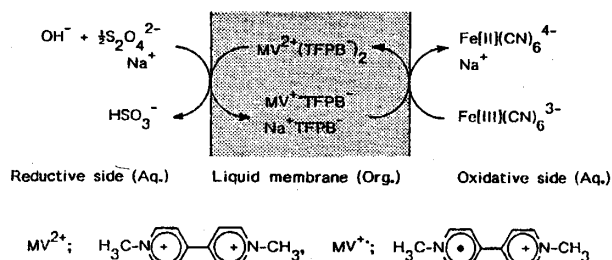


Fig. 10. Schematic representation of redox reaction in the liquid membrane system.

この3相系電子伝達過程において注目すべき特徴は各相の電気的中性条件を維持するために電子輸送と同時に同方向へのカチオン輸送が不可分に並行することである。従って、この液膜中で機能できる適当なプロトン輸送体を電子伝達体に組み合わせることができるならば、電子とプロトンの同時輸送、換言すれば、水素ラジカルと形式上の等価体を触媒的に輸送する触媒系を構成することができる。

2.2 電子-プロトン同時伝達触媒の分子設計とその機能^{9) 10)}

前項の考察に基づいて、プロトン輸送と組み合わせた電子伝達プロセスを構成することを目的として、Fig. 11に示す1-ブチル-4-(4-ピリジル)ピリジニウム臭化物[BuPP⁺Br⁻] (3), 1,3-ビス[4-(4-ピリジル)ピリジニオ]プロパン 2 臭化物[Pr(PP⁺)₂Br⁻] (4), 1,8-ビス[4-(4-ピリジル)ピリジニオメチル]ナフタレン 2 臭化物[Np(MePP⁺)₂Br⁻] (5) の3種のピリジルピリジニウム誘導体の分子設計を行った。これらは酸性条件下において、それぞれ、1-ブチル-4-

4'-ビピリジニウム[BuPPH²⁺] (6), 1,3-ビス[4-(4-ピリジニオ)ピリジニオ]プロパン[Pr(PPH²⁺)₂] (7), 1,8-ビス[4-(4-ピリジニオ)ピリジニオメチル]ナフタレン[Np(MePPH²⁺)₂] (8) の形をとっており、アルキルビオロゲンのN-アルキル基の1つを水素に置き換えることによりアルキルビオロゲンの基本構造と同じビピリジニウム骨格を保持し、しかもプロトンとして利用できる解離性水素を分子内に保有する構造を持っている。

4及び5は有機化合物の水素化反応等において一般に見受けられる2電子2プロトンの同時輸送に有利に働くように工夫した構造であり、後者はさらに2個のプロトンを立体的に近接した位置に固定する目的で設計された構造である。

酸化還元電位はこれらのピリジルピリジニウムの電子伝達効率の直接的な指標となる値であるが、ピリジルピリジニウム体(3)及び(4)の酸化還元電位は溶液のpHに依存して大きく変化する。pH<3の領域においては、それぞれ、完全にビピリジニウム体(6)及び(7)の形で溶存することが確かめられているが、両者はそれぞれ、-0.48及び-0.35V(NHE基準)の値を示した。これらの値は高效率電子伝達体であるメチルビオロゲンの酸化還元電位にほぼ等しく、ビピリジニウム体(6)及び(7)がアルキルビオロゲンに匹敵する電子伝達機能を有することを示唆するものである。なお、5は水性緩衝液への溶解度が低く、CV測定が困難であったが、7に匹敵する電子伝達機能を有するものと推定される。

1-ブチル-4-(4-ピリジル)ピリジニウム臭化物[BuPP⁺Br⁻] (3) をハロゲン化水素酸存在下に亜鉛で

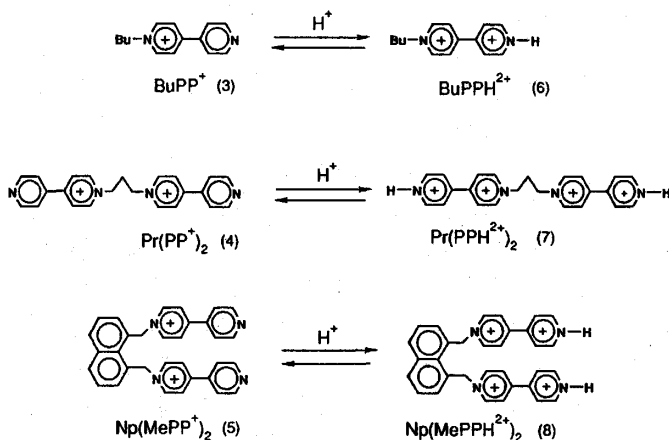


Fig. 11. Structures of electron-proton concurrent mediators.

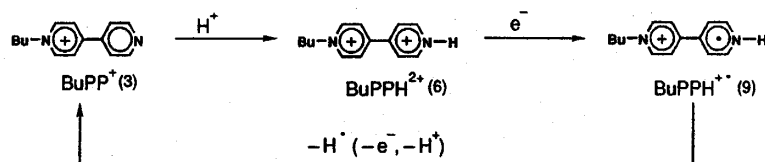


Fig. 12. Protonation and 1-electron reduction of BuPP⁺Br⁻ (3) to BuPPH^{•+}X⁻ (9).

還元すると、1-ブチル-4,4'-ビピリジニウムカチオンラジカル[BuPPH^{•+}X⁻, ここでXはハロゲンを示す。] (9) を生成する(Fig. 12)。このものはアルキルビオロゲンカチオンラジカルに類似した可視部吸収スペクトルを示し、その呈色は嫌気条件下では長時間安定に持続し、触媒から基質への電子-プロトン同時伝達過程に対応できる十分な長寿命を有することが確かめられた¹¹⁾。

ピリジルピリジニウム体と TFPB とのイオン対の脂溶性は、有機溶媒液膜中における電子伝達体の保持され易さ、すなわち液膜型電子伝達系の耐久性の指標となる。ジクロロメタン-水 2 相系においてイオン対抽出されたピリジルピリジニウム体 (3) 及び (4) のイオン対のモル比組成は、それぞれ 1 : 1 及び 1 : 2 であり、荷電比に直接対応している。一方、ピリジルピリジニウム体 (5) は荷電比が 1 : 2 にあるにも拘わらず、イオン対組成、(5) / TFPB、は 3 : 4 であり、ピリジルピリジニウム体 (5) 自体の疎水性の大きさが抽出されたイオン対の組成に影響していることと同時に、TFPB イオン対が有機溶媒中で高次会合体を形成していることの可能性を示唆している。また、これらのピリジルピリジニウム体はいずれも、荷電価比あるいは小過剰の TFPB (1) の存在によりジクロロメタン中に定量的に抽出されるが、これらの抽出挙動はピリジルピリジニウム体と TFPB とのイオン対の極めて高い脂溶性を指示するものである⁹⁾。

ピリジルピリジニウム体 (3) のハロゲン化水素-亜鉛還元で得られるビピリジニウムカチオンラジカル(9) ハロゲン化物は、ジクロロメタン-緩衝溶液 2 相系において水相側に完全に分配しているが、超脂溶性ホウ素アート錯体(TFPB) (1) を添加するとイオン交換してジクロロメタン相に完全に抽出される。ビピリジニウムカチオンラジカル (9) は、また無水条件下に DMF 中でトルエンスルホン酸と亜鉛により調製する

ことができる¹¹⁾。

従って、これらのビピリジニウム体-TFPBイオン対は、液膜型電子伝達系においてメチルビオロゲン-TFPBイオン対に匹敵する電子伝達体となり、さらに解離性のプロトン分子内に保持していることから電子と同時にプロトンを輸送する水酸化触媒として機能することを期待させる特性を有している。

2.3 均一系における電子-プロトン同時伝達反応¹¹⁾

前項に述べたビピリジニウム体の電子-プロトン同時伝達触媒としての効率を明らかにするために、1-ブチル-4-(4-ピリジル)ピリジニウム臭化物[BuPP⁺Br⁻] (3) について、そのカチオンラジカル体[BuPPH^{•+}X⁻] (9) の反応選択性及び反応効率を検討した。すなわち、Fig. 13に示す 2 種類のモデル基質、E-1,4-ジフェニル-2-ブテン-1,4-ジオン (10) 及びメソ-1,2-ジブromo-1,2-ジフェニルエタン (11) を非プロトン性溶媒中で還元する反応系(A)及び(B)について、電子のみを伝達する触媒として知られているアルキルビオロゲンカチオンラジカル、ここではオクチルビオロゲンカチオンラジカル[C₈V^{•+}] (12) を対照として、(3) の触媒機能を比較した。

上述の 2 つのモデル基質の特質は、エンジオン (10) においてはジケトン (13) への還元反応系(A)が完結するためにはプロトンの供与を必要とするのに対して、ジブromo体 (11) では電子のみの供与によって脱臭素し、オレフィン (14) への還元反応系(B)が完結できる点にある。

ジクロロメタン及びDMF中で行った 2 つの還元反応(A)及び(B)において、カチオンラジカル体[BuPPH^{•+}X⁻] (9) は、還元反応系(A)においては電子-プロトン同時伝達体として、また、還元反応系(B)においては電子伝達体としてのみ作用し、それぞれの反応系に対して二様に機能している。一方、同じ反応条件においてオクチルビオロゲンカチオンラジカ

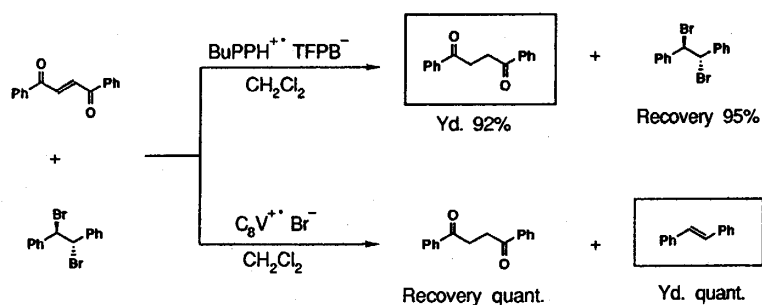


Fig. 13. Reduction schemes of E-1,4-diphenyl-2-buten-1,4-dione (10) and meso-1,2-dibromo-1,2-diphenylethane(11).

ル[C⁸V⁺] (12) は、反応系(B)に対してオレフィン (14) を定量的に生成するが、反応系(A)においては痕跡量のジケトン (13) を生成するのみであった。

さらに2つのモデル基質の等モル混合物に対するカチオンラジカル[BuPPH⁺] (9) 及び[C₈V⁺] (12) の挙動は全く対照的であり、それぞれ、一方の基質のみに対して選択的に反応し、共存する他方の基質に対しては全く不活性であった。すなわち、BuPPH⁺ (9) はエンジオン (10) の水素付加のみに作用して、ジケトン (13) を定量的に生成するのに対して、C₈V⁺ (12) はジブロモ体 (11) の脱臭素反応のみに作用してオレフィン (14) を定量的に生成し、また、それぞれのカチオンラジカルについてジブロモ体 (11) 及びエンジオン (10) が未反応のままに定量的に回収されている。

分子内に解離性プロトンをも有するカチオンラジカル[BuPPH⁺] (9) が高効率水素供与触媒として機能する機構は次のように考察される。すなわち、エンジオン (10) はカチオンラジカル (9) から容易に1電子供与を受けてアニオンラジカル (15) を生成するが、このものは直ちに反応系中の近傍からプロトンを受け取ってラジカル (17) を生成する。ラジカル (17) が1電子供与を受けてアニオン (18) となり、さらにプロトン化されてジケトン (13) を生成する過程は中間体の構造の安定性から考えて容易に進行するものと推測できる。アニオンラジカル (15) からラジカル (17) が生成する過程には反応系中にプロトンの共存が必要であり、別途に適当なプロトン源、例えば、トシル酸ピリジニウム、あるいはトシル酸そのものを、反応系中に共存させるとオクチルビオロゲンカチオンラジカル[C₈V⁺] (12) を電子源として用いた場合でもジケトン(13)を得る

ことができる。しかし、収率は分子内にプロトン源を有するカチオンラジカル[BuPPH⁺] (7) の場合よりも低く、電子伝達と同時にプロトン伝達が行われることが反応系(A)における水素付加反応の効率向上に有効であることを指示している。

以上、モデル化合物 (10) 及び (11) とカチオンラジカル[BuPPH⁺] (9) との反応によって電子-プロトン同時輸送、すなわち、水素ラジカルの形式的な等価体の伝達触媒系を実験的に例証することに成功した。有機化合物の不飽和結合還元反応においては一般に2電子2プロトンの供与が必要であり、上述の成果は、不飽和結合還元反応において電子-プロトン同時伝達体 (4) 及び (5) がさらに有効に機能することを示唆するものである。

参 考 文 献

1. J. Ichikawa, H. Kobayashi, T. Sonoda, Y. Sugyou, Proc. 6th Soviet-Japanese Symp. Fluorine Chem., Sect. -M, (1989)及び引用文献.
2. 小林 宏, 昭和63年度科学研究費補助金 (一般研究C: 研究課題番号 63550628) 研究成果報告書 (平成2年3月).
3. H. Nishida, N. Takada, M. Yoshimura, T. Sonoda, H. Kobayashi, Bull. Chem. Soc. Jpn., 57, 2600 (1984)
4. a) 市川 淳士, 小林 宏, 園田 高明, 有機合成化学協会誌, 46, 943 (1988);
b) J. Ichikawa, H. Kobayashi, T. Sonoda, Rep. Inst. Adv. Mater. Stud., 2, 189 (1988).
5. J. Ichikawa, H. Kobayashi, T. Sonoda, Proc. 5th Soviet-Japanese Symp. Fluorine Chem., p. 221 (1988) 及び引用文献.

6. a) N. Ishibashi, T. Imato, G. -H. Zhang, Y. Asano, T. Sonoda, H. Kobayashi, *Anal. Sci.*, **4**, 572 (1988) ; b) G. -H. Zhang, T. Imato, Y. Asano, T. Sonoda, H. Kobayashi, N. Ishibashi, *Anal. Chem.*, **62**, 1644 (1990).
7. J. Ichikawa, M. Kashiwagi, H. Kobayashi, A. Sonoda, T. Sonoda, *Abstr. 1st Interntl. Symp. Chemistry of Functional Dyes*, p. 124 (1989).
8. K. Takuma, T. Sonoda, H. Kobayashi, *Chem. Lett.*, 243 (1984).
9. T. Shimizu, K. Takuma, T. Sonoda, H. Kobayashi, *Rep. Inst. Adv. Mater. Stud.*, **1**, 11 (1962).
10. 小林 宏, 昭和61年度科学研究費補助金 (一般研究C : 研究課題番号 61550643) 研究成果報告書 (昭和63年3月).
11. J. Ichikawa, T. Sonoda, H. Kobayashi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **61**, 2923 (1988).