選択的多重同位体標識による光反応の磁気化学的制御

メタデータ	言語: Japanese 出版者: 公開日: 2018-06-22 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 中垣, 良一, Nakagaki, Ryoichi メールアドレス: 所属:
URL	https://doi.org/10.24517/00051139

This work is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial-ShareAlike 3.0 International License.

KAKEN
1997
17

選択的多重同位体標識による光反応の磁気化学的制御

（課題番号：08640641）

平成8-9年度　科学研究費補助金〔基盤研究（C）一般〕
研究成果報告書

平成10年3月

研究代表者
中垣良一
（金沢大学薬学部）

KAKEN
199
17

平成８－９年度　科学研究費補助金［基盤研究（Ｃ）一般］

研究成果報告書

（課題番号　０８６４０６４１）

選択的多重同位体標識による光反応の磁気化学的制御

研究組織

研究代表者：　中垣良一（金沢大学薬学部教授）

研究協力者：　谷本能文（広島大学理学部教授）
藤原好恒（広島大学理学部講師）
務台　潔（電気通信大学教授）
岡崎正治（名古屋工業技術研究所主任研究官）

研究経費：　平成８年度　１，８００千円
平成９年度　　５００千円
計　　２，３００千円

8000-60040-4
金沢大学附属図書館

はじめに

文部省科学研究費補助金［基盤研究（Ｃ）一般］の援助を受け、ビラジカル反応を磁気同位体標識と外部磁場の印加により制御する可能性について研究を行った。本報告書は平成８年度および平成９年度において、得られた新たな知見をまとめたものである。

本研究を遂行するにあたり、多くの方々からご指導とご助言をいただいた。ご支援いただいた方々に厚く感謝するとともに、今後とも更なるご援助とご指導をお願い申し上げる。本報告書が、化学反応の磁気化学的制御に関する研究にとって、今後有益なものとなることを秘かに期待している。

以下に示す院生および学生諸氏が本研究の遂行において大きな寄与をしたことを記して、謝辞とする。

平成８年修了	山岡正治	（金沢大学薬学研究科・修士課程）
平成９年修了	佐藤慶一	（金沢大学薬学研究科・修士課程）
平成９年卒業	岡田明子	（金沢大学薬学部・製薬化学科）
平成９年卒業	佐藤裕美	（金沢大学薬学部・薬学科）
平成１０年修了	荒川陽子	（金沢大学薬学研究科・修士課程）
平成１０年修了	坂佐井陽	（金沢大学薬学研究科・修士課程）

平成１０年３月

中垣　良一

研究成果

主たる研究成果は、以下の２つに総括できる。

［１］ビラジカル中間体寿命に対する外部磁場効果・磁気同位体効果

ベンゾフェノンと水素供与体をメチレン鎖で連結させた化合物を用い、分子内水素引き抜き反応をナノ秒レーザー閃光光分解法により研究した。ベンゾフェノン発色団を励起すると、効率良く、最低励起３重項状態が生成する。励起３重項は高効率で分子内水素引き抜き反応を起こして、３重項ビラジカルを生成する。ジフェニルメタン誘導体のベンジル位水素か、アニリノ基に隣接するメチレン基水素から最も効率良く水素引き抜き反応が起こる。図１に、分子内水素引き抜き反応の典型例を示した。この反応においては、アニリノ窒素と結合するメチレン基が水素供与体として働いている。３重項ビラジカルの寿命は、外部磁場（最大１Ｔ）の印加により長くなる。その寿命に対しては、明確な磁気同位体効果が観測された。このことから、高磁場領域におけるビラジカル寿命はスピン格子緩和により決まることが明らかとなった。ベンゾフェノンのカルボニル炭素や水素供与体のベンジル位炭素・メチレン基炭素を重炭素化すると、ビラジカル寿命は天然組成体の値の約半分にまで減少した。ビラジカル寿命の解析から、ビラジカルの回転相関時間と重炭素標識による磁気的相互作用の増加分は、それぞれ１０－２０ピコ秒と約１ｍＴ（１０Ｇ）の大きさであると見積られた。ベンゾフェノンの４位をアルコキシ化してメチレン鎖によりジフェニルアミンと連結させた化合物では、窒素末端メチレン基と酸素末端メチレン基を重炭素化した。このような多重標識は、基本的に単一標識と同じであることが分かった。

分子内水素引き抜き反応で生じるビラジカルについて、速度論的同位体効果を表わすパラメーターα（ｋ(重炭素)とｋ(軽炭素)の速度比）の平均値を求めたところ、α＝１.９３±０.１９となった。均一溶液中とミセル溶液中のラジカル対寿命の文献値からは、それぞれα＝１.０６±０.０３とα＝１.３８±０.１３という値が見積られている（図２を参照のこと）。これまで報告されていたα値は、主として等方的超微細相互作用機構に基づく磁気同位体効果に関するものである。これに対して、本研究ではスピン格子緩和が重要となる磁場領域における磁気同位体効果を検討した。本研究で得られた成果を活用することによって、新規でしかも高効率な磁気同位体濃縮法の開発が期待できる。

［２］ビラジカル中間体を経る光酸化還元の反応収量に対する外部磁場効果・磁気同位体効果

図３に７－ニトロ－２－フルオレニルオキシ基とアニリンをメチレン鎖で連結した鎖状分子の光酸化還元スキームを示す。この反応にはビラジカル中間体が関与しており、かご内反応（１分子過程）と散逸反応（２分子過程）が競合している。この競合の程度、即ち２種の反応の分岐比は外部磁場の印加により大きく変化する。ニトロ芳香族骨格を、４－ニトロフェノキシ基→４－ニトロ－１－ナフトキシ基→７－ニトロ－２－フルオレニルオキシ基の順に変化させると、分岐比の磁場強度依存性が顕著になる。図４は、かご内生成物Ｃと散逸生成物Ｅの生成物百分率を示している。上付きの０は零磁場を、Ｂは１Ｔの磁場印加を意味する。７－ニトロ－２－フルオレニルオキシ骨格をもつメチレン鎖長１２の鎖状分子の場合、零磁場下での主生成物は、１Ｔ印加時の副生成物となり、零磁場下での副生成物は１Ｔ印加時の主生成物となっている。この場合には、外部磁場の印加だけで２種の反応経路の切り替わりがおこる。

ニトロ芳香族骨格とアニリノ発色団を連結させた化合物の光酸化還元反応は、ニトロ芳香環の励起３重項から起こるため、３重項ビラジカルの関与することが示唆されていた。レーザー閃光光分解法によるニトロキシド中間体の検出は、過渡吸収の現れる波長領域からみて、従来から困難であることが知られていた。本研究では、反応収量検出ＥＳＲ法を適用して、ビラジカル中間体を検出した。また、酸化還元反応に関与するメチレン基の重水素化・重炭素化を行い、反応収量に対する影響を観測した。重水素化による同位体効果は多くの場合、零点振動エネルギーの差に基づく質量同位体効果であり、しばしば磁気同位体効果を凌駕する。これに対して、重炭素化により検出される質量同位体効果は一般に小さく、大きな重炭素同位体効果は専ら磁気同位体効果に帰属できる。これは、ラジカル反応の機構研究における重炭素磁気同位体効果の有効性・優位性を示している。

反応収量に対する重炭素磁気同位体効果の解析から、速度論的同位体効果（α）がおおよそ２であることが判明した。これは、［１］に述べたビラジカル中間体寿命に対する磁気同位体効果と同程度である。

図 1

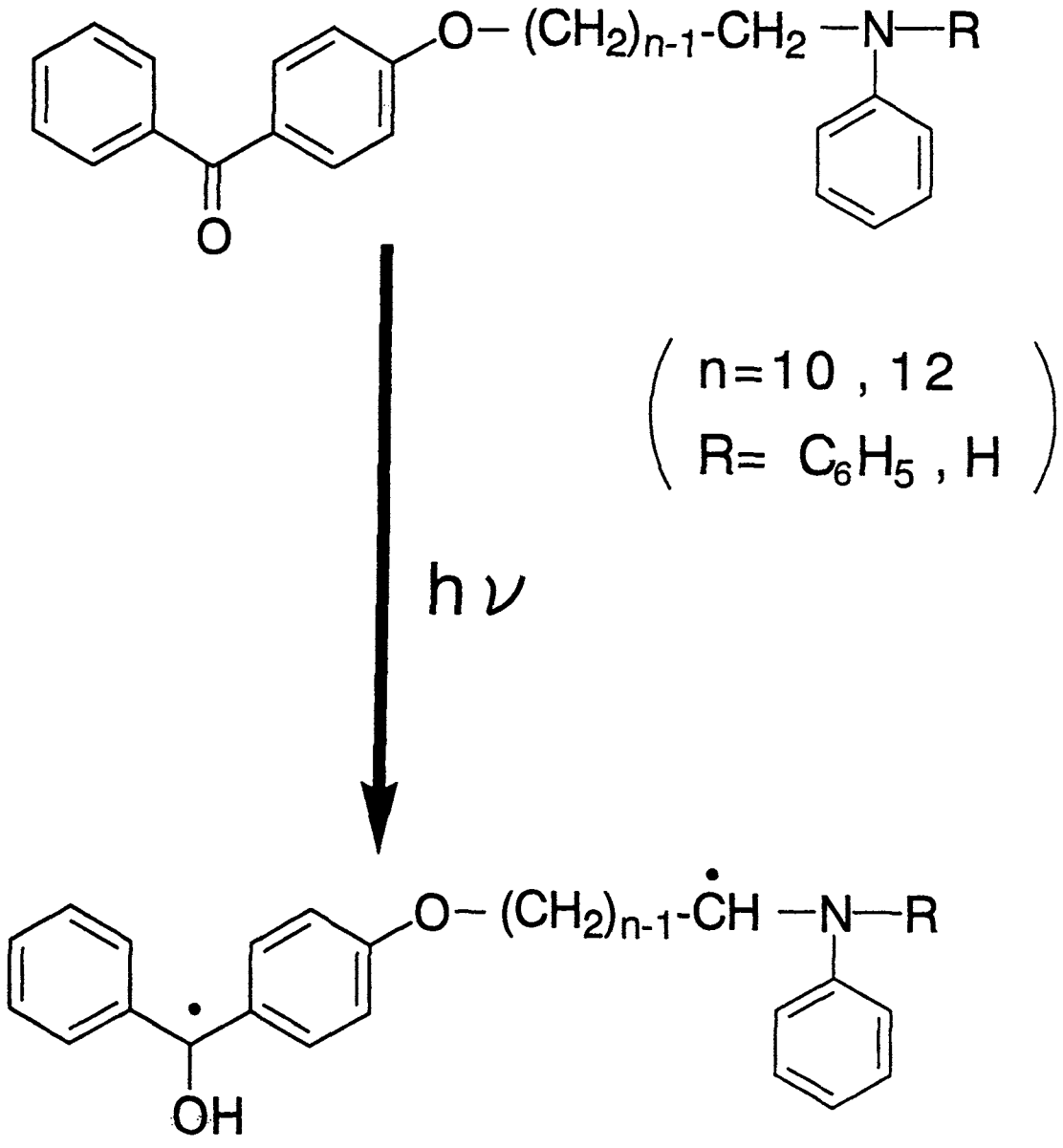
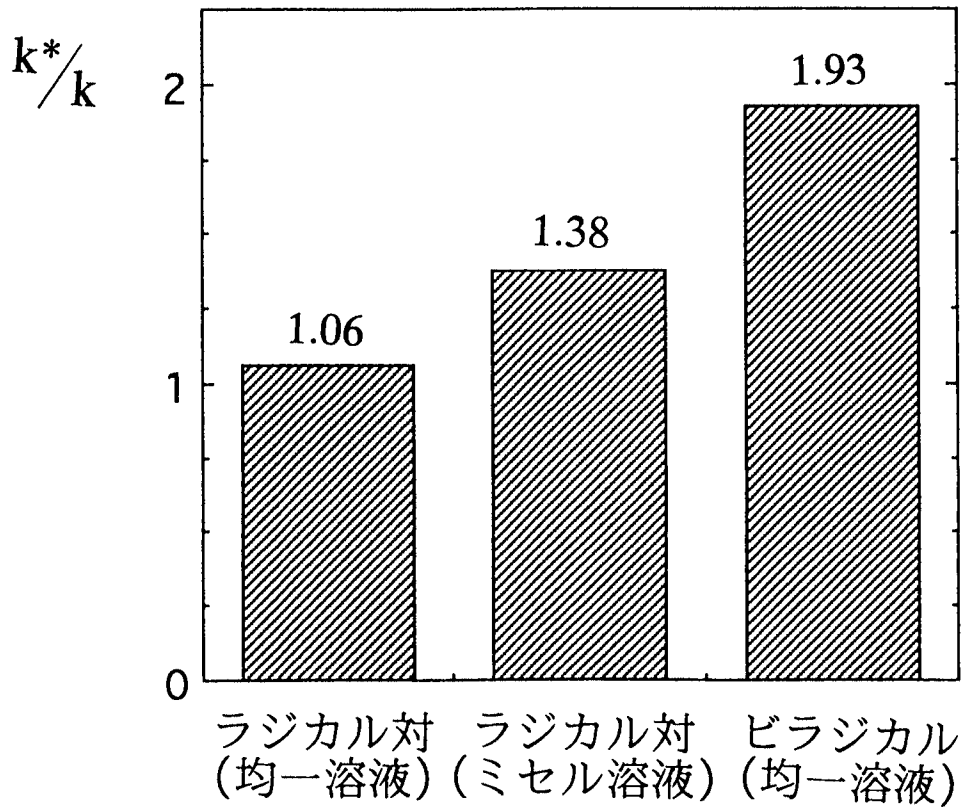


図2



重炭素置換による速度論的同位体効果

図 3

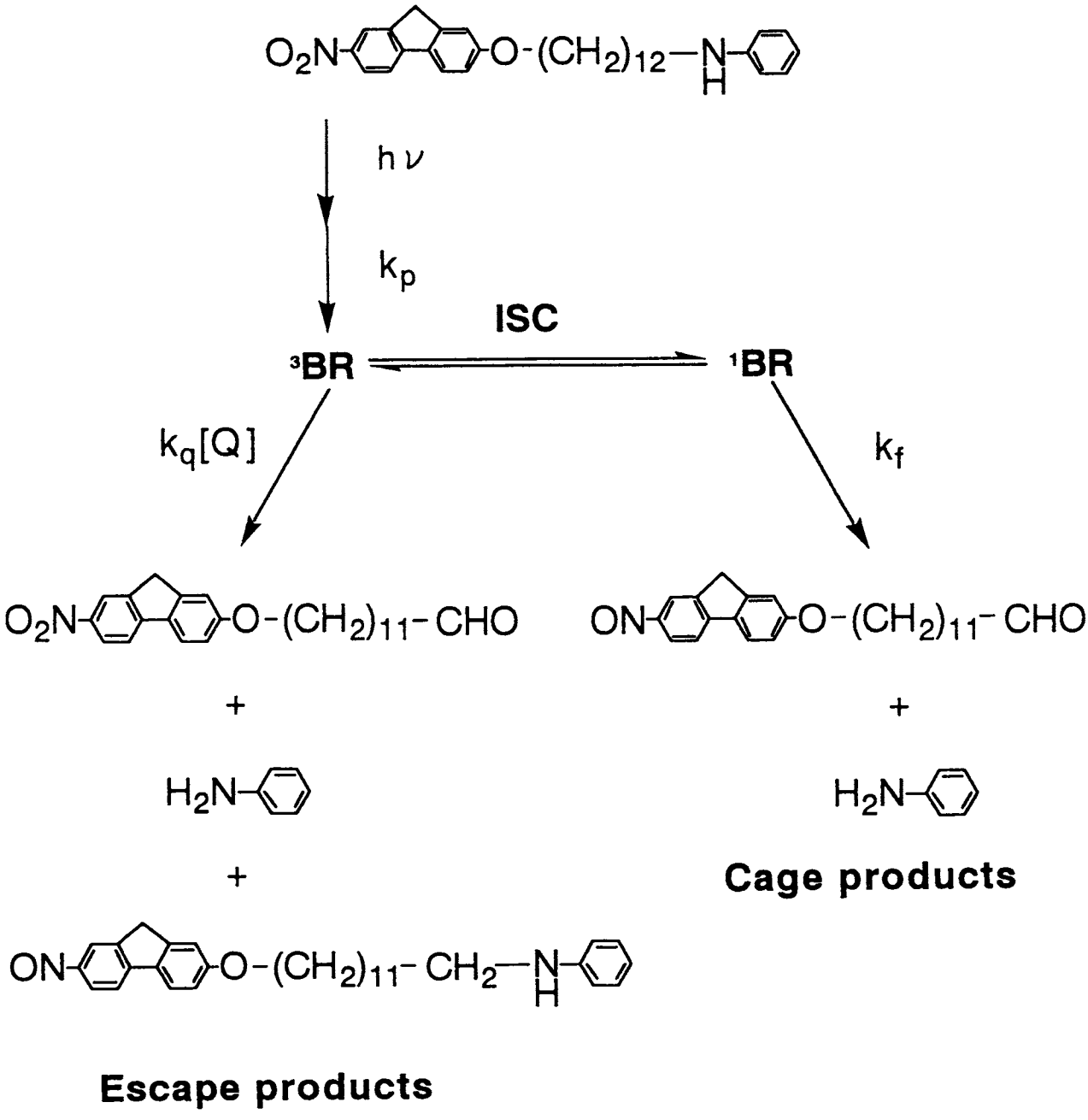
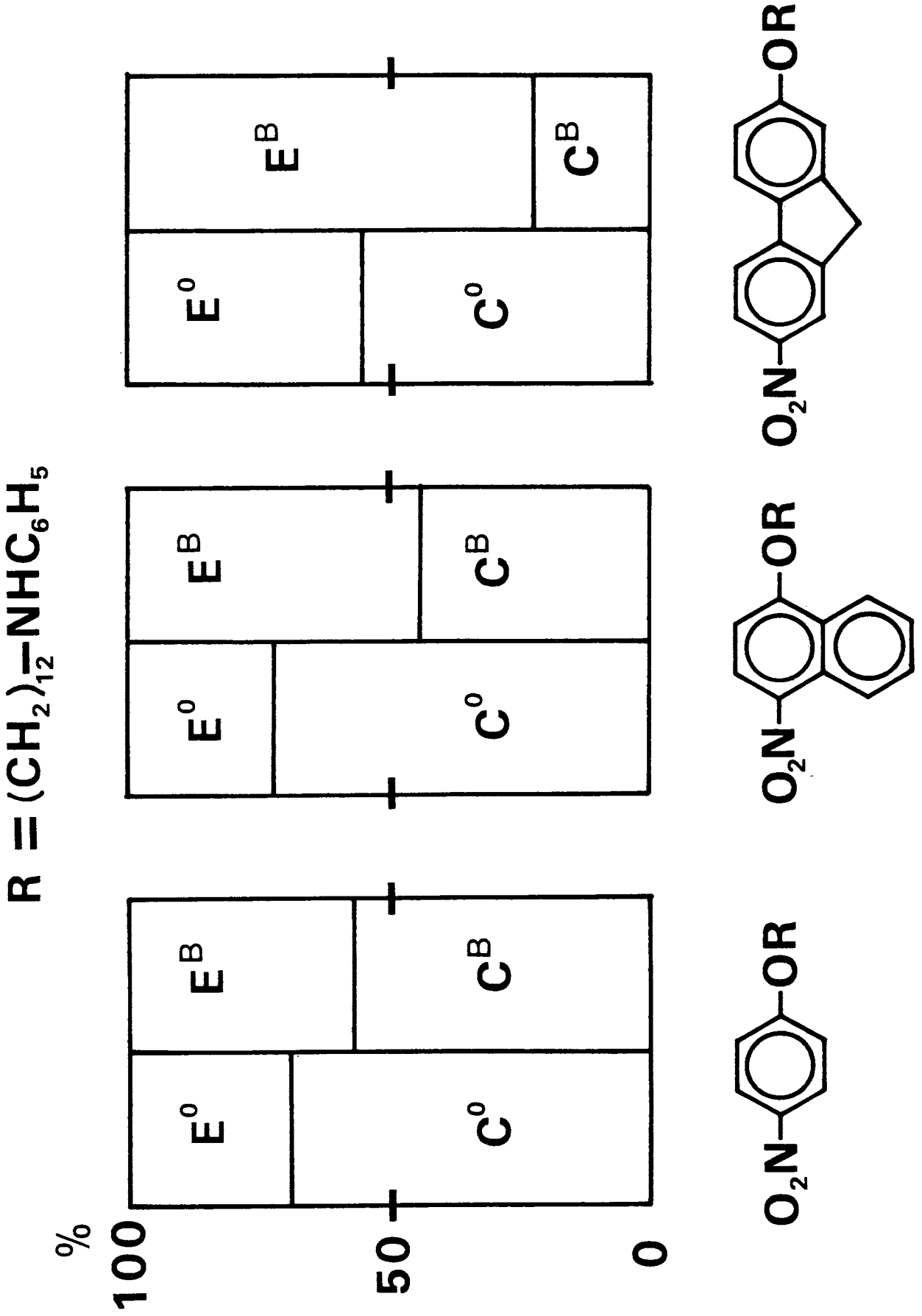

O2N-O-(CH2)12-N-H
hν
kp
ISC
3BR
1BR
kq[Q]
kf
O2N-O-(CH2)11-CHO
+
H2N
+
ON-O-(CH2)11-CH2-N-H
Escape products
ON-O-(CH2)11-CHO
+
H2N
Cage products

図 4



研究発表

（１）原著論文

1. "Magnetic Field and Isotope Effects on Photochemistry of Chain-linked Compounds Containing Benzophenone and Hydrogen-donor Moieties",
R. Nakagaki, M. Yamaoka, O. Takahira, K. Hiruta, Y. Fujiwara, and Y. Tanimoto
J. Phys. Chem. A, 101 (4) 556-560 (1997) .

2. "High Magnetic Field and Magnetic Isotope Effects on Lifetimes of Triplet Biradicals Consisting of Two Equivalent Benzophenone Ketyls Linked by Methylene Chains",
Y. Fujiwara, T. Aoki, T. Haino, Y. Fukazawa, Y. Tanimoto, R. Nakagaki,
O. Takahira, and M. Okazaki,
J. Phys. Chem. A, 101 (37) 6842-6849 (1997).

（２）総説・解説

1. ラジカル反応における磁気同位体効果
中垣良一・藤原好恒・谷本能文,
「光化学」, 22巻, 46-53頁 (1996).

2. 磁気化学・磁気共鳴の発展
中垣良一
「化学史研究」, 23号, 251-257頁 (1996).

3. ニトロナフタレン－アニリン連結鎖状分子の光分解反応に関するパルス生成物収量検出ＥＳＲ法による研究
小西由也・岡崎正治・荒川陽子・中垣良一
「名古屋工業技術研究所報告」, 46巻, ７号 (1997)

（３）著書

1. "Magnetic Field and Magnetic Isotope Effects on Biradical Reactions",
R. Nakagaki, Y. Tanimoto and Y. Fujiwara,
In: "Dynamic Spin Chemistry", S. Nagakura, H. Hayashi and T. Azumi (ed.),
Kodansha Ltd., (1998) ［刊行予定］.

（４）口頭発表

（Ａ）国内・外における国際会議

1. "Magnetic Field and Magnetic Isotope Effects on Lifetimes for Triplet Biradicals Derived from Bichromophoric Chain Species Containing Benzophenone and Hydrogen-donor Moieties",
R. Nakagaki, M. Yamaoka, O. Takahira, Y. Fujiwara, and Y. Tanimoto,
XVIth IUPAC Symposium on Photochemistry,
Helsinki, July 21-26, 1996.

2. "Biradical Photochemistry. Effects of Methylene Chain Length, External Magnetic fields, and Magnetic Isotope Substitution",
R. Nakagaki,
Electron Donor Acceptor Interaction Gordon Conference,
New Port, August 11-16, 1996.

3. "Magnetic Field and Magnetic Isotope Effects on the Lifetimes of Chain-linked Biradicals",
Y. Tanimoto, R. Nakagaki, K. Sato, M. Yamaoka, M. Okazaki, and Y. Fujiwara,
IV International Symposium on Magnetic Field and Spin Effects in Chemistry and Related Phenonmena,
Novosibirsk, August 18-23, 1996.

4. "Photochemistry of Bichromophoric Chain Species. Effects of Methylene Chain Length, External Magnetic Fields, and Magnetic Isotope Substitutions",
（招待講演）
R. Nakagaki,
Seventh Asian Chemical Congress,
Hiroshima, May 16-20, 1997.

（Ｂ）国内での討論会・シンポジウム・研究集会

１．光応答性反応系の磁気化学的制御
中垣良一
理研シンポジウム「磁場による反応制御と材料設計」
和光　６月１８日－１９日　（１９９６）．

2．ベンゾフェノン－ジフェニルアミン連結系の光酸化還元反応における外部磁場効果・磁気同位体効果

佐藤慶一・中垣良一・務台　潔

光化学討論会

名古屋　１０月３日－５日　（１９９６）．

3．ベンゾフェノン－水素供与体連結系の光酸化還元における外部磁場効果・磁気同位体効果

中垣良一・山岡正治・高比良統・藤原好恒・谷本能文

分子構造総合討論会

福岡　１０月６日－９日　（１９９６）．

4．光反応収量に対する磁気同位体効果

中垣良一・荒川陽子・務台　潔

日本化学会第７２春季年会

東京　３月２７日－３０日　（１９９７）．

5．光酸化還元反応における磁場効果・磁気同位体効果

荒川陽子・佐藤慶一・中垣良一

日本薬学会北陸支部第９６回例会

金沢　６月２１日　（１９９７）．

6．ピレン－ジメチルアニリン連結系における励起錯体の形成

辻本朋美・黒野　真・甲谷　繁・伊藤道也・中垣良一

日本薬学会北陸支部第９６回例会

金沢　６月２１日　（１９９７）．

7．高磁場領域における磁気同位体効果。生成物分布に対する影響

荒川陽子・中垣良一・佐藤慶一

光化学討論会

仙台　９月１７日－１９日　（１９９７）．

8．キサントン－キサンテン連結系の光反応における外部磁場効果・磁気同位体効果

坂佐井陽・中垣良一・高島正伸・藤原好恒・谷本能文

光化学討論会

仙台　９月１７日－１９日　（１９９７）．

９．芳香族ニトロ化合物の光酸化還元における磁気化学的制御

中垣良一・佐藤裕美・荒川陽子・佐藤慶一

分子構造総合討論会

名古屋　１０月２日－５日　（１９９７）．

１０．ニトロナフタレン－アニリン連結系の光化学反応パルス生成物収量検出ＥＳＲ法による研究

小西由也・岡崎正治・荒川陽子・中垣良一

ＥＳＲ討論会

福岡　１０月７日－９日　（１９９７）．

１１．ビラジカル中間体の関与する反応過程の磁気化学的制御

中垣良一

理研シンポジウム「化学フォーラム：スピン化学の新展開」

和光　１１月２６日　（１９９７）．

１２．７－ヒドロキシキノリンの励起状態プロトン移動に対するメチル基置換効果

甲谷　繁・加藤美紀・田上　暁・中川崇子・中垣良一・伊藤道也

日本化学会第７４春季年会

京都　３月２７日－３０日　（１９９８）．