

側鎖に光感受性官能基を有するトリアジン配位子の合成と機能

家山 仁志、山腰 未来、松井 栄樹*

福井工業高等専門学校 物質工学科 (〒916-8507 福井県鯖江市下司町)

*eiki@fukui-nct.ac.jp

Synthesis and Function of Triazine Ligands with Photosensitive Functional Groups in Side Chains

Hitoshi Kayama, Miku Yamakoshi and Eiki Matsui*

Department of Chemistry and Biology, National Institute of Technology, Fukui College
(Geshi, Sabae, Fukui 916-8507, Japan)

(Received March 8, 2018; Accepted April 2, 2018)

Abstract

Photosensitive functional groups that exhibit responsiveness to light have a molecular structure, absorption, and fluorescence properties that change with light irradiation. However, in some cases, the desired photoreaction does not occur completely with heat. In this study, we synthesized two kinds of ligands that have a thermally stable triazine ligand using azobenzene (**Trz1**) and benzophenone (**Trz2**) as photosensitive functional groups. The production of **Trz1** and **Trz2** was confirmed by ¹H-NMR, ¹³C-NMR, UV-vis absorption spectrum, ESI-MS, and APCI-MS measurements. We investigated the desired photoreaction of **Trz1** and **Trz2** to light irradiation. It was observed that the **Trz1** inhibited the desired photoreaction of the metal complexes. This finding raised the possibility of controlling the photoreaction.

Key words: Triazine ligand, Photosensitive functional group, Photoreaction, Azobenzene

1. 緒論

光に応答性を示す光感受性官能基は、光照射により分子構造、吸光や蛍光特性が変化する特徴を持つ。光感受性官能基を有する化合物の開発は分子スイッチ、液晶ディスプレイ

レイや情報記録媒体などへの応用が期待される研究課題であるが、光以外の熱によっても目的の光反応が完全に進行しない等の予期しない応答性を示す場合があり、大きな問題となっている。この問題を解決するためには、目的の

光反応を詳細に調査し、光反応の制御について解明することが強く求められている。

トリアジン (Triazine, C₃H₃N₃) は複素環化合物の一種で、窒素を 3 個含む不飽和の 6 員環構造を持つ。トリアジン環はベンゼン環に比べ、耐熱性や電気特性に優れメラミン樹脂やグアナミン樹脂などの耐熱性高分子材料のモノマーとして利用されている[1]。

本研究では、熱安定性に優れたトリアジン環を有する Cyanuric Chloride に、光感受性官能基を導入した化合物を合成することで、前述の問題を解決することを目指した。また、得られた化合物を用いて光化学的な応答性について調査し、光反応による制御を目的として研究を行った。

2. 実験内容

(1) 光感受性官能基を有するトリアジン配位子の合成

図 1 に示した 1,3,5-トリアジン環を有する Cyanuric Chloride は 3 つの活性な塩素を持ち、容易に求核試薬と反応できる。電子供与基の導入で残りの塩素の反応性が低下し、塩素への置換は温度を上昇させることによって段階的に行うことができる[2]。本研究では分子の対称性を考慮して、加熱還流を用いた条件により Cyanuric Chloride の Cl 基に光感受性官能基(ArOH)を置換したトリアジン配位子 **Trz** を合成した。

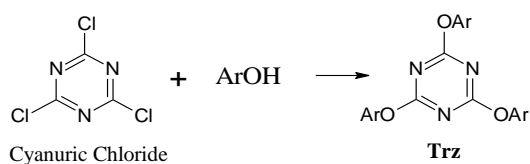


図 1 Cyanuric Chloride の求核置換反応

光感受性官能基は、フェノール性水酸基を有する光感受性化合物を用い、4-(Phenylazo)phenol を導入した **Trz1** と、4-Hydroxybenzophenone を導入した **Trz2** の合成を行った (図 2)。

Trz1 の合成は、100 mL ナスフラスコに Cyanuric chloride (250 mg, 1.36 mmol)を加え、dry CH₂Cl₂ (50 mL)に溶解し、塩基として Et₃N (1.5 mL, 4.76 mmol)を加えた。そこに 4-(Phenylazo)phenol (806 mg, 4.08 mmol)を加え、窒素気流下で 24 時間加熱還流した。反応溶液を室温に戻し TLC

(CH₂Cl₂: EtOH=100:1)で原料の消失を確認し、溶液に H₂O, CH₂Cl₂ を加え抽出した。CH₂Cl₂ 相を回収後、Na₂SO₄ で脱水し、溶媒を減圧留去した。続いて、シリカゲルクロマトグラフィー (Hexane : CH₂Cl₂=2:1)により精製後、溶媒を減圧留去し、生成物 **Trz1** (橙色結晶 収率 87%)を得た。

Trz2 の合成は、100 mL ナスフラスコに Cyanuric chloride (200 mg, 1.08 mmol)を加え、dry CH₂Cl₂ (50 mL)に溶解し、塩基として K₂CO₃ (750 mg, 5.42 mmol)を加えた。そこに 4-Hydroxybenzophenone (645 mg, 3.25 mmol)を加え、窒素気流下で 24 時間加熱還流を行った。反応溶液を室温に戻し TLC (Hexane : AcOEt=4:1)で原料の消失を確認し、溶媒を減圧留去後、シリカゲルクロマトグラフィー (Hexane : AcOEt=4:1)により精製した。溶媒を減圧留去し、生成物 **Trz2** (無色結晶 収率 83%)を得た。

得られた生成物は真空乾燥後、ESI-MS および APCI-MS, ¹H-NMR, ¹³C-NMR 測定により構造解析を行った。

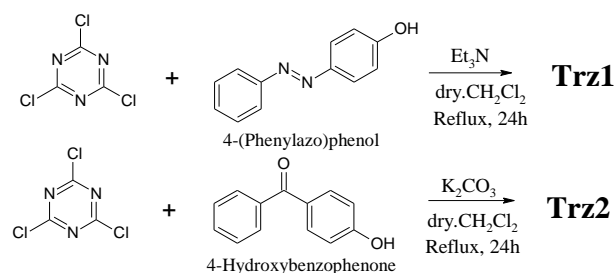


図 2 **Trz1**, **Trz2** の合成

(2) **Trz1** の光異性化反応、**Trz2** の光反応の評価

光反応に関して、4-(Phenylazo)phenol を導入した **Trz1** は、可逆的なアゾ基の *cis-trans* 光異性化[3]が進行すると予想される。4-Hydroxybenzophenone を導入した **Trz2** は、紫外線により反応活性種のケチルラジカルを生成し[4]、ラジカル同士のカップリングが生じると予想される。

Trz1 の CHCl₃ 溶液に 254 nm の紫外光ランプ (WTL-330F, 定格電力消費 13 W) を照射したときに対応する UV-vis 吸収スペクトル、¹H-NMR を測定し、アゾ基 *cis-trans* 光異性化反応について調べた。**Trz2** は光反応によるラジカルカップリング[5]の評価を行った。紫外線の照射時間は 5 分、10 分、15 分の場合で行い、照射後は 2 分ごとに UV-vis 吸収スペクトル測定を行った。

(3) Trz1、Trz2 の金属配位能の評価

フォトクロミック分子を配位子とする金属錯体は、照射による分子構造の変化で錯体の対称性が変化し、吸収特性が変化することが知られている[6]。この特性を利用し、得られた化合物を錯形成することで、各金属錯体への励起光の照射により吸光強度の増大、減衰ができ、光反応の制御が可能になると考えられる。

Trz1 の光異性化による *cis-trans* 体の配位子の構造変化に着目し、錯形成した際の金属配位能、光学特性などの多座配位特性について検討した。Trz2 についても多数のヘテロ原子を有しており、金属錯体を形成することが考えられる。

Trz1、Trz2 をそれぞれ CHCl_3 に溶解後 (2.98×10^{-5} mol/L)、有機溶媒への溶解性が高い各種金属 (Ni^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Pb^{2+} , Ag^+ , Mg^{2+} , Zn^{2+}) のトリフルオロメタンスルホン酸塩を Acetone に溶解し、各種金属イオン溶液 (8.94×10^{-5} mol/L) を調製した。この各種金属イオン溶液を Trz 溶液に 3 eq 添加し、ESI-MS のポジティブモードで測定を行い金属配位能について評価した。Trz1 は、錯形成した際の光異性化反応についての調査を行い、UV-vis 吸収スペクトル、 $^1\text{H-NMR}$ を測定し、錯形成してない Trz1 のみの場合と比較した。

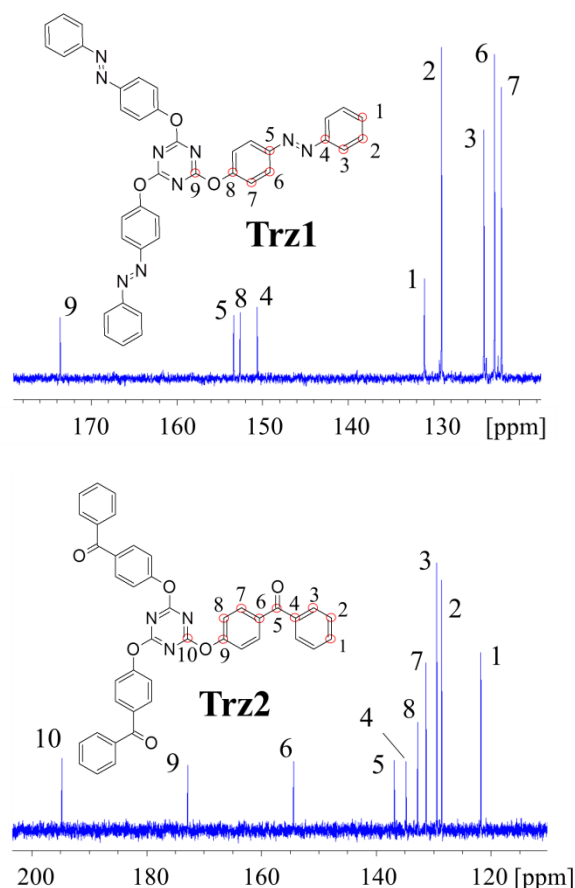


図 3 Trz1, Trz2 の $^{13}\text{C-NMR}$ 測定結果

3. 結果・考察

(1) 光感受性官能基を有するトリアジン配位子の合成

図 3 に生成物 Trz1, Trz2 の $^{13}\text{C-NMR}$ 測定結果を示す。 $^{13}\text{C-NMR}$ 測定より Trz1(122.1, 122.9, 124.1, 129.1, 131.1, 150.6, 152.6, 153.4, 173.6 ppm)、Trz2(121.7, 128.6, 129.4, 131.3, 132.7, 134.8, 136.8, 154.4, 172.8, 194.7 ppm) にそれぞれの炭素由来のシグナルを観測した。また、APCI-MS 測定結果より Trz1($\text{C}_{39}\text{H}_{27}\text{N}_9\text{O}_3$, Exact Mass: 669.2) のプロトン付加体 ($\text{C}_{39}\text{H}_{28}\text{N}_9\text{O}_3$) である m/z 670.0、Trz2($\text{C}_{42}\text{H}_{27}\text{N}_3\text{O}_6$, Exact Mass: 669.2) のプロトン付加体 ($\text{C}_{42}\text{H}_{28}\text{N}_3\text{O}_6$) である m/z 670.0 のマスペクトルが観測された。そのマスペクトルは理論的な MS パターンシミュレーションと一致したことを確認した。以上の結果から、求核置換反応が進行し、三置換体が合成できたことを確認した。

(2) Trz1 の光異性化反応

図 4 に Trz1 の UV-vis 測定結果を示す。照射による *cis* 体への異性化に伴いアゾ基の $\pi-\pi^*$ 遷移に由来する 326 nm の吸光度は減少し、 $n-\pi^*$ 遷移に由来する 445 nm の吸光度が増大した。これらより *trans* 体から *cis* 体への異性化[7]を確認した。その後、溶液を 8 分間放置後 UV-vis 測定した結果、元の *trans* 体のスペクトルに戻ることから、4-(Phenylazo)phenol のアゾ基 *cis-trans* 光異性化に由来する特徴的な UV-vis スペクトルが確認できた。

また、照射前後の $^1\text{H-NMR}$ 測定結果を図 5 に示す。照射した結果、*trans* 体の芳香環由来の $^1\text{H-NMR}$ シグナル (7.5 ~ 8.0 ppm) が減少し、代わりに *cis* 体の芳香環由来の $^1\text{H-NMR}$ シグナルが高磁場側 (6.5 ~ 7.5 ppm) に観測された。*trans* 体と *cis* 体の積分比より、照射により約 40% が *cis* 体へ異性化し、光異性化反応が進行したことが明らかになった。

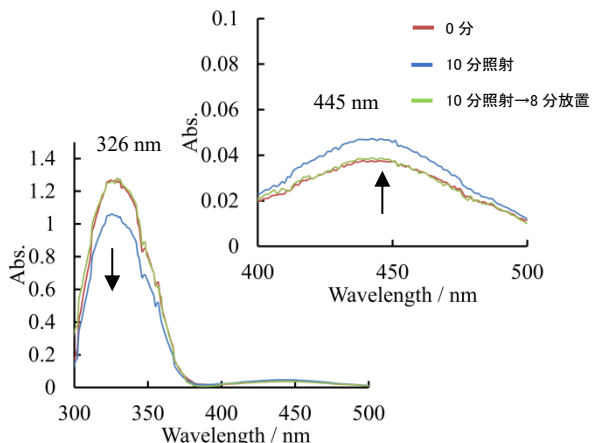


図 4 Trz1 の UV-vis 測定結果

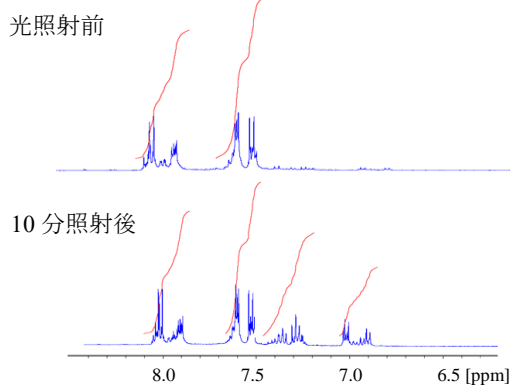


図 5 Trz1 の光照射による ¹H-NMR の変化 (上: 光照射前、下: 10 分照射後)

Trz2 の光反応の評価

Trz2 は構造内に Benzophenone 部を有し、アルコール中で光照射によりケチルラジカル同士のカップリングが進行することが考えられる[5]。Trz2 の光照射によるカップリングについて 2-PrOH を溶媒として検討を行ったが、反応は進行せずに Trz2 のみが検出され、カップリングは確認できなかった。

(3) Trz1 の金属配位能の評価

ESI-MS 測定の結果、金属イオン (Cu²⁺, Co²⁺, Ag⁺, Mg²⁺) を添加した場合に、錯形成したと考えられる化学種のマススペクトルが観測された。Co²⁺, Mg²⁺添加時には、測定溶媒である CHCl₃ に由来する Cl⁻ 付加イオン [M+Cl]⁺ が検出された。Trz1 (C₃₉H₂₇N₉O₃, Exact Mass: 669.2) 1 分子に対してそれぞれの金属イオンが 1 分子配位した [C₃₉H₂₇N₉O₃Cu]⁺ の m/z 732.3、[C₃₉H₂₇N₉O₃Co+Cl]⁺ の m/z 763.0、[C₃₉H₂₇N₉O₃Mg+Cl]⁺ の m/z 728.6 が観測された。Ag⁺添加時

は、[C₃₉H₂₇N₉O₃Ag]⁺ の化学種の m/z 776.2 が観測された (図 6)。そのマススペクトルは理論的な MS パターンシミュレーション[8]と一致していることが分かった。錯形成していない Trz1 のシグナルはほぼ消失し、大部分の Trz1 が錯形成していることも確認できた。Trz1 のアゾ基やエーテル部の孤立電子対が金属イオンと配位し、錯形成に関与したと考えられる。

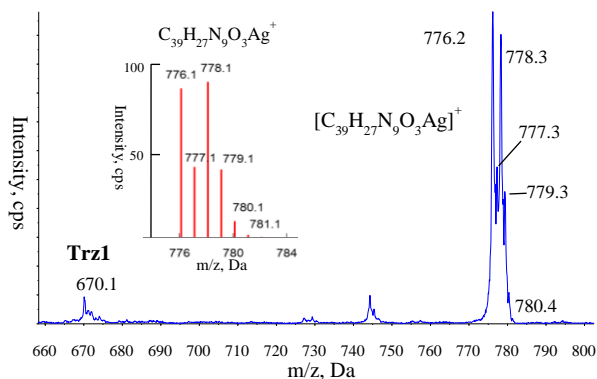


図 6 Trz1 の Ag⁺添加時の ESI-MS 測定結果と MS パターンシミュレーション

Ag⁺添加時の UV-vis スペクトル測定結果を図 7 に示す。Ag⁺を添加することで吸収波長が 348 nm, 427 nm へとシフトすることが明らかとなった。Trz1 の溶液に 10 分間光照射した場合に、アゾ基の π-π*遷移に由来する 348 nm の吸光度は減少し、n-π*遷移に由来する 427 nm の吸光度が増大した。これらにより trans 体から cis 体への光異性化挙動を確認した。しかし、8 分後 UV-vis 測定を行った結果、348 nm は元のスペクトルに戻ったが、427 nm は照射時のスペクトルのまま変化せず、錯形成により cis 体から trans 体への異性化が抑制されたと考えられる。

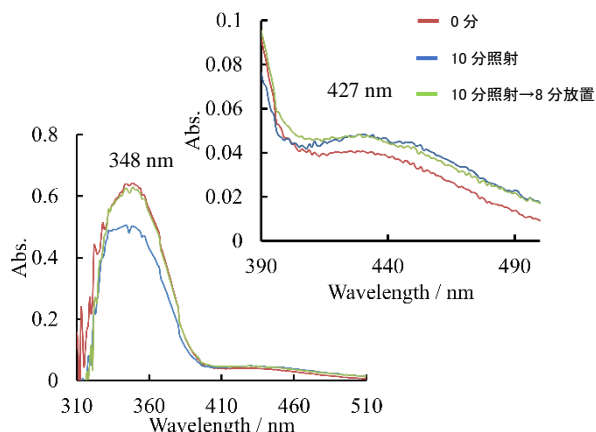


図 7 Trz1 の Ag⁺添加時の UV-vis 測定結果

また、光照射前後での¹H-NMRの測定結果の積分比より、7.5～8.0 ppmにかけてのtrans体の芳香環由来のシグナルが**Trz1**のみの場合より少ない約20%がcis体の6.5～7.5 ppmのシグナルに異性化したことを確認した。

いずれの金属を添加した場合にも、錯形成前の**Trz1**と比べて¹H-NMR, UV-vis スペクトルの測定結果より、光異性化が抑制された可能性がある。金属イオンと光感受性官能基が相互作用したことによって吸収特性が変化し、光異性化が抑制されたと考えられる。

Trz2の金属配位能の評価

ESI-MS 測定の結果、Ag⁺, Cu²⁺を添加した場合に**Trz2** 1分子に対し1つの金属イオンと錯形成した化学種と、**Trz2** 2分子に対し1つの金属イオンと錯形成した化学種を観測した。Ag⁺添加時は、[C₄₂H₂₇N₃O₆Ag]⁺, [C₈₄H₅₄N₆O₁₂Ag]⁺の化学種が m/z 777.9, 1447.9 に観測された。Cu²⁺添加時は、[C₄₂H₂₇N₃O₆Cu]⁺, [C₄₂H₂₇N₃O₆Cu+TfO]⁺, [C₈₄H₅₄N₆O₁₂Cu]⁺, [C₈₄H₅₄N₆O₁₂Cu+TfO]⁺の化学種のマススペクトルが m/z 732.1, 880.8, 1401.0, 1549.8 に観測された。**Trz2**についてもケトン部やエーテル部のヘテロ原子が金属イオンと配位し、錯形成したと考えられる。また、いずれもカップリングは生じておらず、金属イオンを介して**Trz2** 2分子が配位した化学種を観測できた。

4. 結論

本研究では熱安定性に優れたトリアジン環を有するCyanuric Chlorideに、光感受性官能基を導入した化合物を合成し、得られた化合物を用いて光化学的な応答性について調査することを目的として研究を行い、側鎖に光感受性官能基を有するトリアジン配位子**Trz1**, **Trz2**の合成に成功した。

Trz1に関して、光照射によるアゾ基 cis-trans 光異性化に

由来する特徴的なUV-vis変化を確認し、金属配位能について調査を行った結果、Cu²⁺, Co²⁺, Ag⁺, Mg²⁺を添加した際に錯形成を確認した。また、錯形成することで吸収波長が変化し、光異性化が抑制されることを確認した。

Trz2に関して、Ag⁺, Cu²⁺を添加した際、ESI-MS測定により錯形成することを確認した。**Trz2** 1分子に対し1つの金属イオンが錯形成した化学種と、**Trz2** 2分子が1つの金属イオンと錯形成した化学種を観測した。一方、ケチルラジカル同士の光によるカップリング反応については現在確認できず、化学的な還元によるカップリング反応を試み、最終的に光によるカップリング反応の確認へと展開することが課題である。

引用文献

- 1) K. Saito, N. Nishimura, S. Sasaki, Y. Oishi, and Y. Shibasaki, *React. Funct. Polym.*, **73**, 756-763 (2013).
- 2) L. Pavelek, V. Ladányi, M. Nečas, Z. Moravec, and K. Wichterle, *Polyhedron*, **119**, 134-141 (2016).
- 3) J. Arias, M. Bardají, P. Espinet, C. L. Folcia, J. Ortega, and J. Etxebarria, *Inorg. Chem.*, **48**, 6205-6210 (2009).
- 4) J. N. Pitts, R. L. Letsinger, R. P. Taylor, J. M. Patterson, G. Recktenwald, and R. B. Martin, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 1068-1077(1959).
- 5) A.D. Scully, M.A. Horsham, P. Aguas, and J. K. G. Murphy, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **197**, 132-140 (2008).
- 6) C. Deo, N. Bogliotti, R. Métivier, and J. Xie, *Organometallics*, **34**, 5775-5784 (2015).
- 7) H. Yamamoto, and A. Nishida, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **12**, 2338-2341 (1985).
- 8) IUPAC Isotopic Composition of the Elements 1997, *Pure Appl. Chem.*, **70**, 217-235 (1998).