

博士論文

スルホニルウレア化合物を顕色剤として  
用いた感熱紙の高発色性・高保存性を  
目指した基礎的研究

Study for Developing the Functional Thermal Paper with  
High-Black Color Developing and Durability by Using the  
Sulfonylurea Color-Developer Molecules.

横浜国立大学大学院工学府  
機能発現工学専攻

横浜国立大学附属図書館



11909295

2007年 3月

川崎 加瑞範

377.51  
KA

# 博士論文

スルホニルウレア化合物を顕色剤として  
用いた感熱紙の高発色性・高保存性化を  
目指した基礎的研究

Study for Developing the Functional Thermal Paper with  
High-Black Color Developing and Durability by Using the  
Sulfonylurea Color-Developer Molecules.

横浜国立大学大学院工学府

機能発現工学専攻

2007 年

川崎 加瑞範

横浜国立大学附属図書館



11909295

# 目次

|        |  |    |
|--------|--|----|
| 第1章    | 緒言   |    |
| 1-1    | 感熱紙の現状   | 2  |
| 1-2    | 感熱紙の構造   | 3  |
| 1-3    | 感熱紙の技術進歩   | 4  |
| 1-4    | 感熱紙の発色反応メカニズム  | 6  |
| 1-5    | 発色強度   | 17 |
| 1-6    | スルホニルウレア化合物の研究の歴史  | 18 |
| 1-7    | 本研究の目的   | 19 |
| 1-8    | 実験項  |    |
| 1-8-1  | pKa  | 21 |
| 1-8-2  | IRスペクトル測定  | 22 |
| 1-8-3  | UV-visスペクトル測定  | 22 |
| 1-9    | 参考文献   | 23 |
| 第2章    | 高機能性感熱紙の発色因子の解明および構造化学的検討に関する研究                              |    |
| 2-1    | 序論   | 26 |
| 2-2    | 新規水素結合ドナーパラメータ $\alpha_2^H$                                  | 27 |
| 2-3    | 比較検討したスルホニルウレア顕色剤  | 29 |
| 2-4    | 比較検討したスルホニルウレア顕色剤の合成方法                                       | 30 |
| 2-5    | $^{15}\text{N}$ NMR測定によるロイコ染料とスルホニルウレア顕色剤間の水素結合による分子間相互作用の確認 | 32 |
| 2-6    | $^1\text{H}$ NMR測定結果と $\alpha_2^H$ の関係                       |    |
| 2-6-1  | Hammett 定数の検討  | 35 |
| 2-6-2  | 発色強度・pKaの測定結果  | 37 |
| 2-6-3  | IR測定結果と発色強度の関係   | 39 |
| 2-6-4  | $^1\text{H}$ NMR測定結果と発色強度の関係                                 | 42 |
| 2-6-5  | $^1\text{H}$ NMR測定結果と $\alpha_2^H$ の関係                       | 44 |
| 2-7    | HPLC測定結果と $\alpha_2^H$ の関係                                   | 48 |
| 2-8    | $\alpha_2^H$ のHOMO-LUMOによる計算機化学的検討                           | 50 |
| 2-9    | X線結晶構造解析   | 51 |
| 2-10   | X線結晶構造解析結果を用いた分子間相互作用のコンピューター上における検討                         | 60 |
| 2-11   | 実験項  |    |
| 2-11-1 | 各種スルホニルウレア顕色剤の同定   | 67 |
| 2-11-2 | HPLC測定   | 77 |
| 2-11-3 | X線結晶構造解析   | 77 |
| 2-12   | 参考文献   | 81 |

|     |  |     |
|-----|--|-----|
| 第3章 | 電気化学的手法(CV)を用いた新規水素結合ドナー能力評価法                                    |     |
| 3-1 | 序論   | 83  |
| 3-2 | CVによる酸化還元電位測定の検討   | 84  |
| 3-3 | ロイコ染料S-205のCVによる酸化還元電位測定   | 85  |
| 3-4 | 発色複合体のCVによる酸化還元電位測定  | 88  |
| 3-5 | $\Delta E_{1/2, \text{red}}$ の測定結果および $\alpha_2^{\text{H}}$ との関係 | 90  |
| 3-6 | ロイコ染料とスルホニルウレア系に関する<br>フロンティア軌道エネルギー図                            | 92  |
| 3-7 | 実験項  | 96  |
| 3-8 | 参考文献   | 102 |
| 第4章 | 総括   | 103 |
|     | 謝辞   | 106 |
|     | 研究業績   | 107 |

# 第 1 章

## 緒言

## 1-1 感熱紙の現状

熱で記録する技術は、1970年代から実用化され広く利用されてきた。感熱紙<sup>1</sup>が一番使用されたのはFAXである。しかし、近年普通紙FAXの登場などで、本用途は減衰の一途をたどっている。しかし現在では、高機能性感熱紙の開発により電車のキップ、スーパーなどで使うバーコード入りのラベル、ガス、水道、電気の請求書、領収書、銀行ATM用紙、宝くじなどの各種チケット等、産業分野で広く使用されている。現在でも家庭用の小型FAXで利用されているように、感熱紙を利用した感熱記録はプリンターが小型化でき、メンテナンスがほとんど必要なくさらに、消費電力が少なく環境にもやさしいという大きな特徴を持っている。また、黒発色のコントラストの高い文字が印字できることも記録材料として優れた点である。

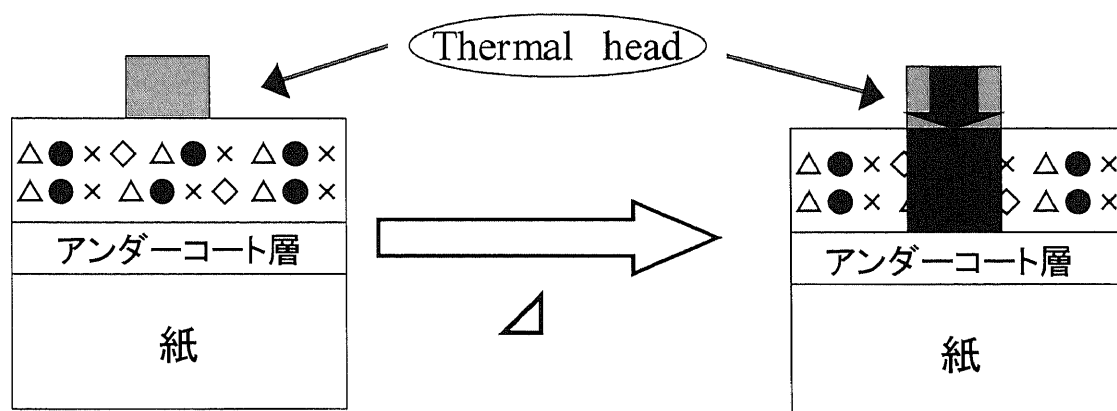
さらに、最近では電気製品や自動車用品、カメラなどの量販店やハンバーガーなど外食チェーン店で使われているポイントカードの中に、買い物たびにたまるポイントが銀色の地肌に白い文字で書き換え表示されるカードがある。この書き換え技術も感熱記録技術を応用したものである。<sup>2,3,4</sup>

## 1-2 感熱紙の構造

感熱紙の構造は、紙の表面に無機顔料主成分の下塗り層を塗工した基紙上に感熱発色層が塗布されている。感熱発色層は発色するために必要な染料、顕色剤、増感剤（発色温度をコントロールする融点の低い熱可溶性物質）、顔料、それらを固定するためのバインダーからなる。

感熱発色層は、サーマルヘッド（熱エネルギーを与える装置）から熱エネルギーを受けることにより、層中の染料と顕色剤が熔融し、化学反応を起こして発色する。

実際には、ほとんど全ての感熱紙では染料と顕色剤のほかに増感剤を主要構成成分として含んでいる。この場合、発色反応はまず、増感剤が熱エネルギーにより熔融し、それが染料や顕色剤を溶解させながら反応を進めていくものと理解されている。



●:染料 △:顕色剤 ◇増感剤 ×バインダ(保持剤)

Figure 1-1 Fundamental structures of Thermal recording paper.

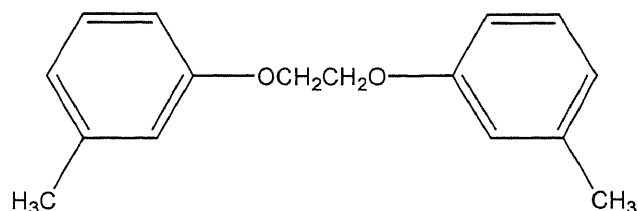


Figure 1-2 Sensitizer (m.p.95°C)

### 1-3 感熱紙の技術進歩

感熱紙は容易に情報を可視化できるが、「印字保存性」の面で重大な欠点があり、そのため重要な情報、特に金銭関係の情報の記録には用いられてこなかった。この欠点は、経時的变化や、感熱紙と油、塩ビフィルムなど可塑剤との接触が原因であった。そこで、1980年代後半から印字高保存性感熱紙の開発が進められた。

1987年に富士フィルムが開発した感熱紙は、ロイコ染料とともに用いる顕色剤にサリチル酸誘導体の亜鉛塩を用いるものであった。<sup>5</sup>

本顕色剤は印字の耐油性、耐可塑性は強いが、感熱記録紙の白色部分が赤変しやすいという問題がみられた。

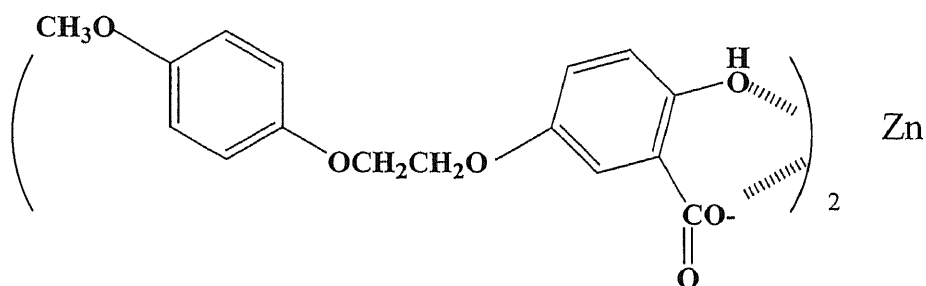


Figure 1-3 Structure of Salicylic acid derivative zinc salt.

また、日曹(株)は、高分子量顕色剤を開発し、印字保存性の向上を図った。<sup>6</sup>

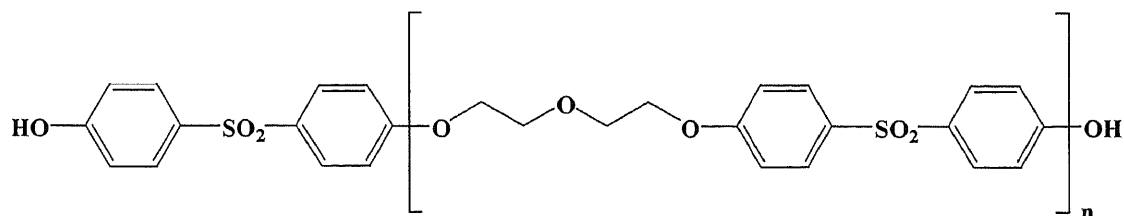


Figure 1-4 Structure of Polymer developer. (NISSO CO., LTD)

同様に、旭電化工業(株)も高分子量顕色剤を開発した。<sup>7</sup>

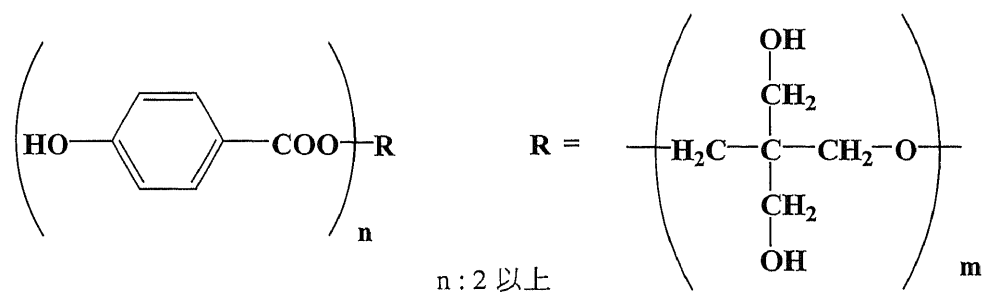


Figure 1-5 Structure of Polymer developer. (ADEKA CO., LTD)

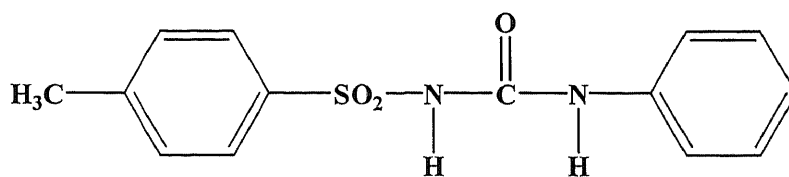
しかし、これらの化合物はそれぞれ記録感度が低いという問題があった。



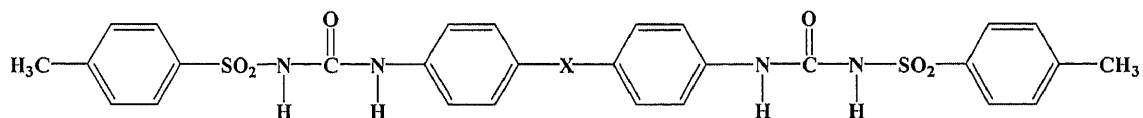
これらの問題点を克服する顕色剤として、スルホニルウレア顕色剤が 1991 年から 1995 年にかけて王子製紙㈱により研究開発された。<sup>8-17</sup>

新たに見出されたスルホニルウレア化合物(**Figure1-6**)を顕色剤として用いた感熱紙は、発色性に優れ、記録感度も高く、高温・高湿環境下における印字の保存性は高くなった。一方、油や、可塑剤に対する保存性はまだ弱かった。

そこで、2 量体のスルホニルウレア化合物(**Figure1-7**)に構造改変を行った結果、耐油、耐可塑剤性が著しく向上した。特に、B-TUM( $X=CH_2$ )は、顕色剤としての一般的特性が優れ、非常に高い印字保存性があり、低コストであるなど工業的にも優位な特性を有している。



**Figure 1-6 Sulfonylurea developer monomer (TUPH)**



**Figure 1-7 Sulfonylurea developer dimer**

このような技術により、感熱紙の高い印字保存性は達成され、印字の信頼性は高くなった。その結果、感熱紙の用途は様々な方面に広がった。しかし、あらゆる場面で感熱紙が利用される為には、更なる技術的進歩が期待される。特に現段階では、記録画像の安定性(高印字保存性)に加え、より過酷な環境下での地発色の抑制能(白紙の耐熱性)を兼ね備えた感熱紙はまだ提供されていない為、このような耐熱高保存性感熱紙の開発が必要であると考えられる。

## 1-4 感熱紙の発色反応メカニズム

感熱記録紙は、ロイコ染料という通常無色の塩基性染料(前駆体)と顕色剤と呼ばれる酸性化合物が熱エネルギーにより熔融して反応し、染料が開環するために発色する(色が現れる)というメカニズムである。具体的には、無色状態では染料のスピロ炭素が  $sp^3$  構造であるが、酸性顕色剤の H と水素結合を形成して開環し、 $sp^2$  構造(平面)を取るため、共役系が長くなり、スペクトルが長波長(可視部)へシフトして色が現れる。従来その反応メカニズムは、酸と塩基の反応であると説明されてきた。<sup>18</sup>

しかし、有機化学においては一般的に、より強い酸(カルボン酸など)とより強い塩基(水酸化物など)からより弱い酸と塩基が生成する反応が通常酸-塩基反応であり、Figure 1-8 に示した発色反応メカニズムを酸-塩基反応として理解することは非常に困難であると考えられる。



Figure 1-8 Color developing mechanism. (Conventional form)

また、当初、感熱紙の発色性は顕色剤の  $pK_a$  に依存するものと考えられてきた。しかし、近年 Figure 1-9 に示すように、 $pK_a$  値 5.50 の *p*-メルカプト安息香酸メチルエステルが発色強度測定を行ったが、発色が見られなかった。このことから発色強度は顕色剤の  $pK_a$  に必ずしも依存しないということが明らかになった。また、*p*-メルカプト安息香酸メチルエステルと構造が近いチオフェノール ( $pK_a$  値 6.50) の発色もほとんど現れなかった。

Figure 1-8 に示すような酸-塩基による発色反応メカニズムに関してより深く考えた場合、フェノール化合物などの弱酸 ( $pK_a = 8\sim 11$ )<sup>19</sup> も顕色剤として使用可能なことが明らかになっているために、化学的に反応メカニズムの理解が非常に困難となる。なぜなら、酸-塩基反応が起こるためには酸-塩基反応の生成物が発色物より安定でなければならないからである。<sup>20</sup> より強い酸(カルボン酸など)とより強い塩基(水酸化物など)からより弱い酸と塩基が生成する反応が通常酸-塩基反応であり、Figure 1-8 とは反応機構が反対である。

この結果より、感熱紙の発色反応メカニズムに関しても従来の酸-塩基による発色反応メカニズムではなく、別の発色因子が関与した発色反応メカニズムではないのかという疑問が生じた。

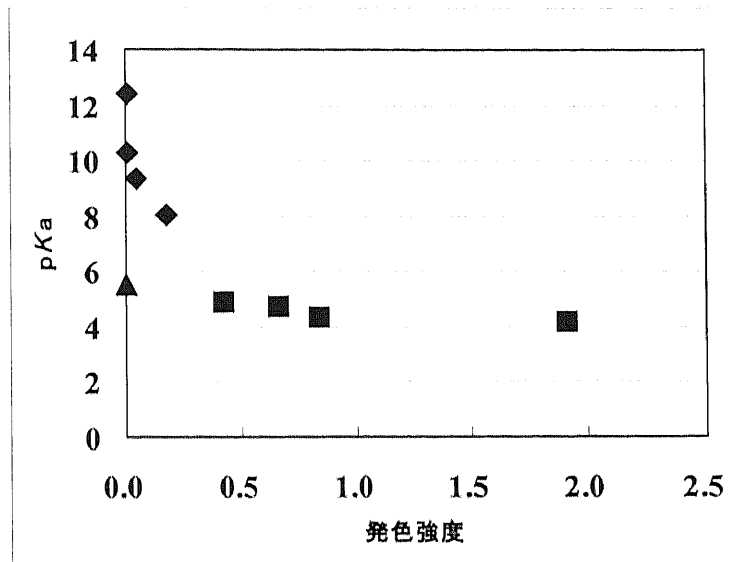


Figure 1-9 Correlation plot between Color intensity and the pKa value.

そこで、王子製紙(株)の研究グループと、当研究室により IR スペクトルによる検討を行った(Figure 1-10~1-12)。<sup>21</sup>

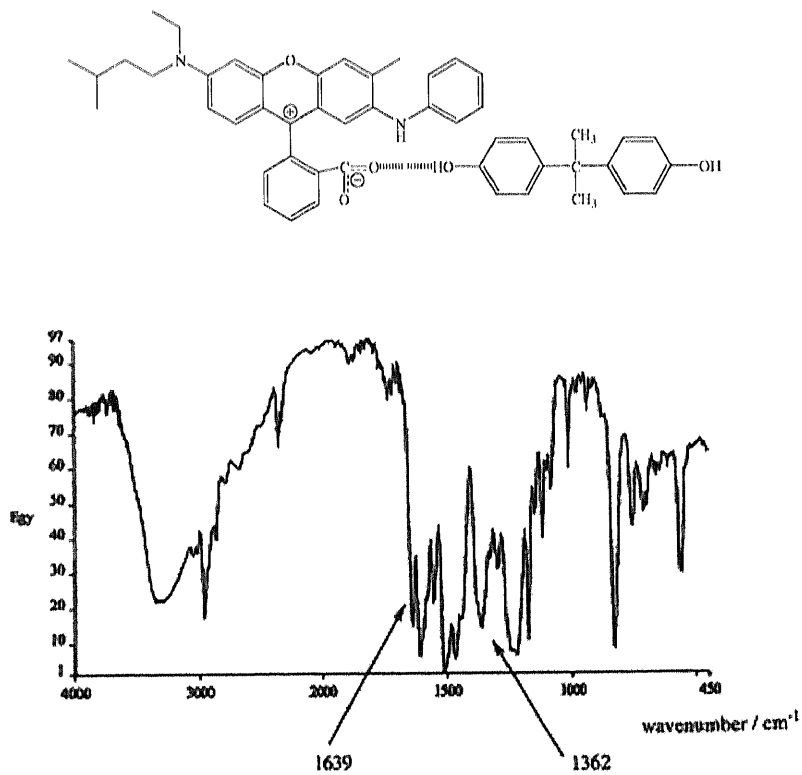


Figure 1-10 IR spectra of the CDC composed of S-205 + Bisphenol A, and its relevant molecules in KBr disc.

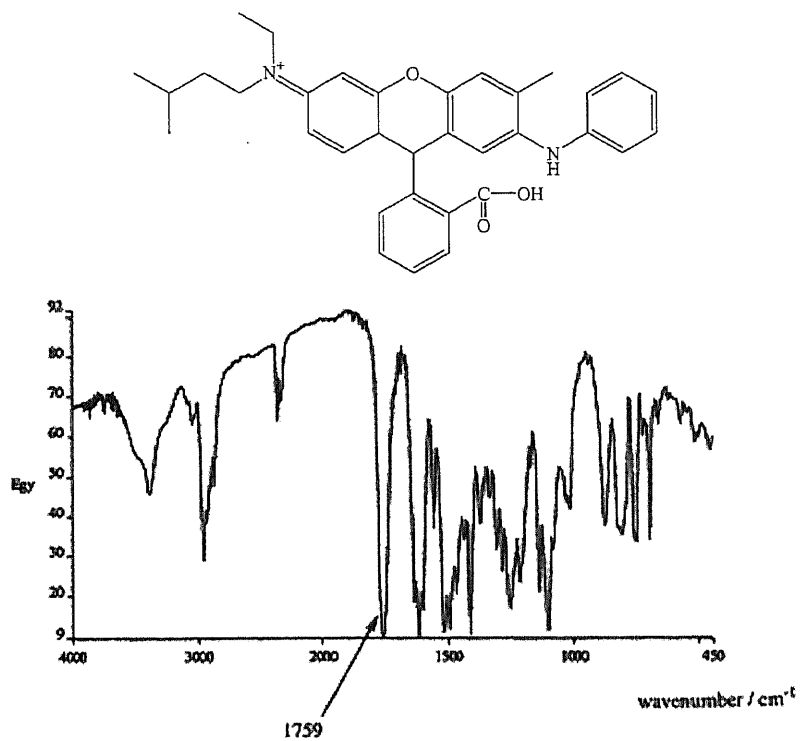


Figure 1-11 IR spectra of the lactone ring opened S-205, and its relevant molecules in KBr disc.

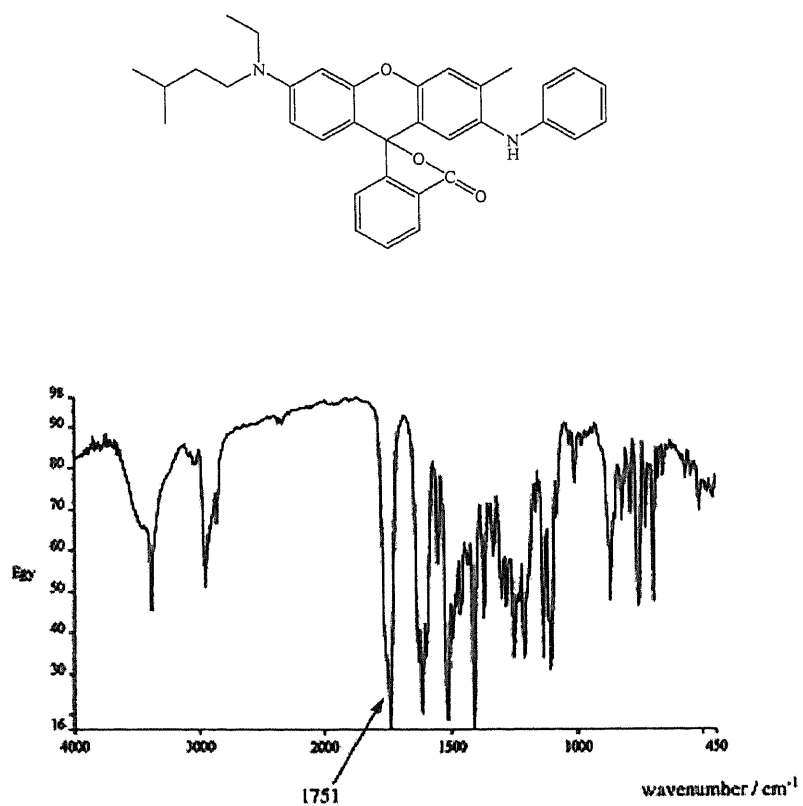


Figure 1-12 IR spectra of the S-205, and its relevant molecules in KBr disc.

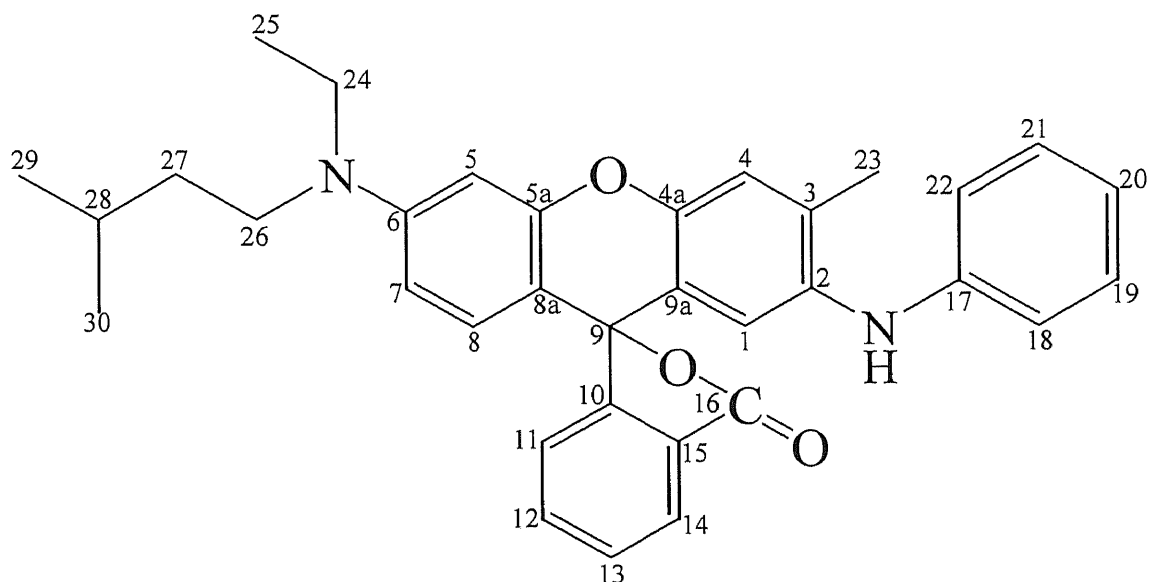
これらの測定結果を見てみると、まず、S-205 単体の IR 測定結果においてはラクトン環由来の C=O 吸収ピークが  $1751\text{cm}^{-1}$  に確認された(**Figure1-12**)。もし、発色反応メカニズムが従来の酸-塩基によるものであれば、ラクトン環が開環してカルボン酸が形成されるためにカルボン酸由来の C=O 吸収ピークが  $1759\text{cm}^{-1}$  付近に確認されるはずである(**Figure1-11**)。

しかし、ロイコ染料 S-205 とビスフェノール A の発色複合体の IR スペクトル測定結果を見てみると、ラクトン環由来の C=O 吸収ピークとカルボン酸由来の C=O 吸収ピークのどちらの吸収ピークも観測されず、代わりにカルボキシラートアニオン由来の吸収ピークが  $1639\text{cm}^{-1}$  (anti-symmetric)、 $1362\text{cm}^{-1}$  (symmetric) 、付近に観測された(**Figure1-10**)。

この結果は、ロイコ染料 S-205 が Zwitter ion を形成してビスフェノール A と水素結合により発色複合体を形成していることを示していると考えられる。<sup>21-24</sup>

さらに IR スペクトル測定とともにロイコ染料 S-205 の  $^{13}\text{C}$  NMR 化学シフト値の変化による調査・検討も行なった。<sup>21, 25, 26</sup> (Table 1-1)

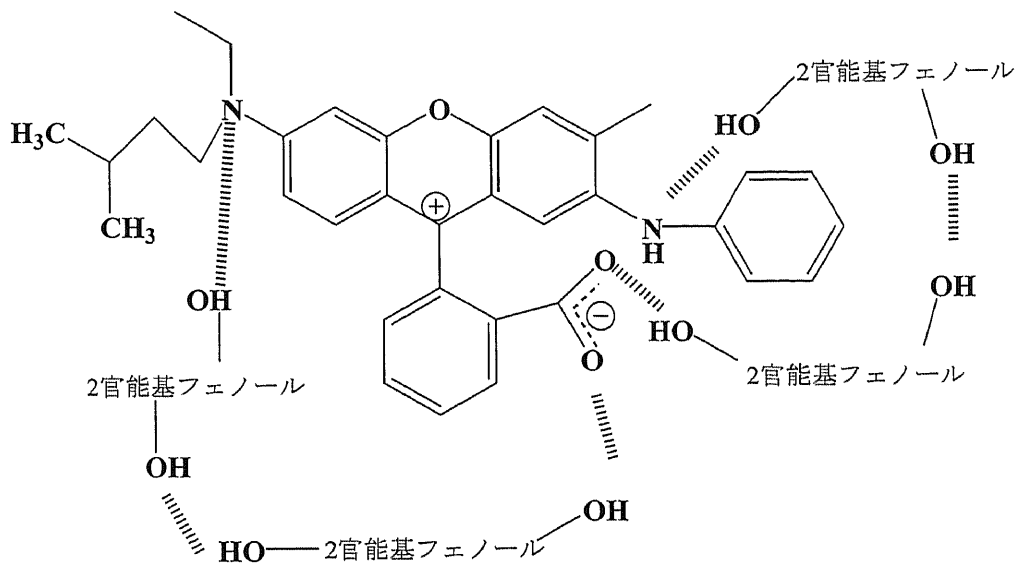
Table 1-1 The  $^{13}\text{C}$  NMR Spectral Peaks' Assignment of S-205 Measured in  $\text{CDCl}_3$



| Chemical Shift / ppm | Assignment | Chemical shift / ppm | Assignment |
|----------------------|------------|----------------------|------------|
| 12.10                | C25        | 119.48               | C1         |
| 17.88                | C23        | 123.88               | C11        |
| 22.46                | C29, C30   | 124.38               | C14        |
| 25.68                | C28        | 126.09               | C10        |
| 35.60                | C27        | 128.80               | C8         |
| 44.30                | C24        | 128.97               | C19, C21   |
| 47.95                | C26        | 129.90               | C13        |
| 84.43                | C9         | 134.82               | C5a        |
| 96.80                | C5         | 136.75               | C4a        |
| 103.97               | C8a        | 145.12               | C3         |
| 108.35               | C7         | 146.41               | C15        |
| 114.67               | C22, C18   | 149.27               | C6         |
| 116.85               | C9a        | 152.34               | C17        |
| 118.37               | C4         | 152.38               | C2         |
| 118.58               | C20        | 168.73               | C16        |

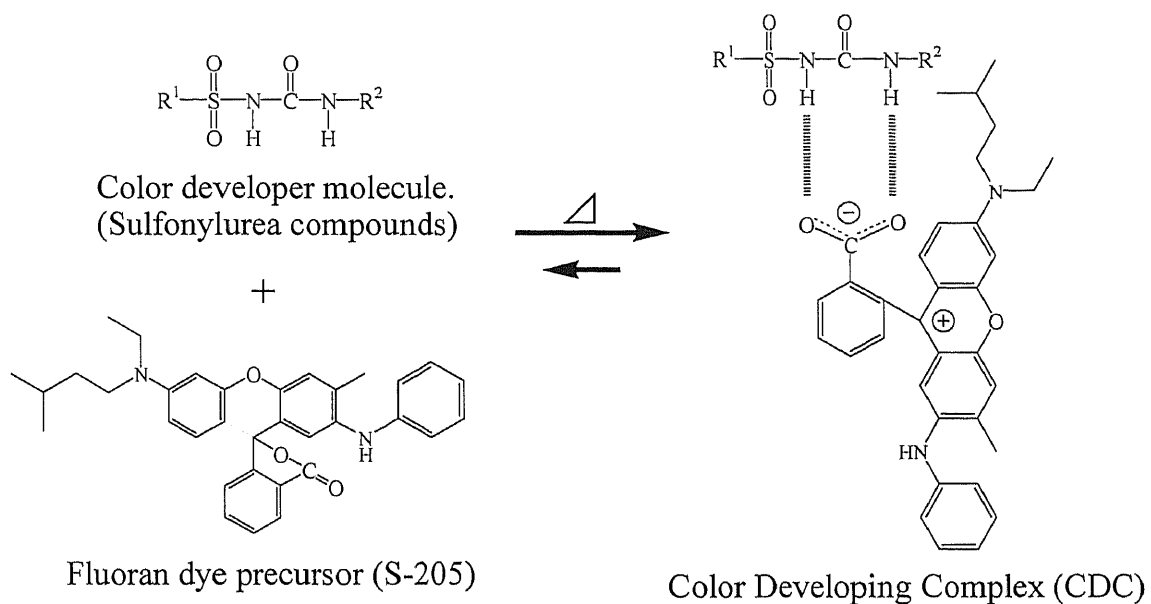
測定の結果 Table 1-1 に示した化学シフトのうち特に、スピロカーボンに相当する C9 のピークが発色状態ではブロードピークとなり、ピークの大きさも急激に減少するという大きな変化を示した。また、同様な現象が C5, C6, C7, C8 原子に相当するピークにも観測され、この原因は発色状態の際に生じるスピロ炭素の部分電化の影響であると考えられる。このような変化はロイコ染料 S-205 が Zwitterion を形成してビスフェノール A との間で分子間相互作用を生じていることを示していると考えられる。

これらの測定結果などにより、本研究を含む一連の研究<sup>8,9</sup>では感熱紙の新しい発色反応メカニズムが明らかになった。その新しい発色反応メカニズムとは、染料と顕色剤が弱い水素結合により錯体(発色複合体)を形成するというものである(**Figure 1-13**)。例えば、ロイコ染料は 2 官能性フェノール顕色剤と水素結合することにより、発色複合体を形成すると考えられる。<sup>21</sup>



**Figure 1-13 Color developing origin on the thermal paper composed of S-205 and Bisphenol A**

同様に、本研究の対象物質であるスルホニルウレア化合物に関しても、染料と水素結合することにより錯体（発色複合体）を形成して発色していると予想した。<sup>27,28</sup>



**Figure 1-14 Color developing mechanism by the formation of hydrogen-bond complex between the open-form fluoran dye precursor (S-205) and a color developer such as sulfonylurea.**



そこで我々はビスフェノール A を使用した感熱紙の場合と同様に、本研究の対象物質であるスルホニルウレア顕色剤を使用した感熱紙の発色複合体などについても IR スペクトル測定による検討を行なった。(Figure 1-15~1-18)

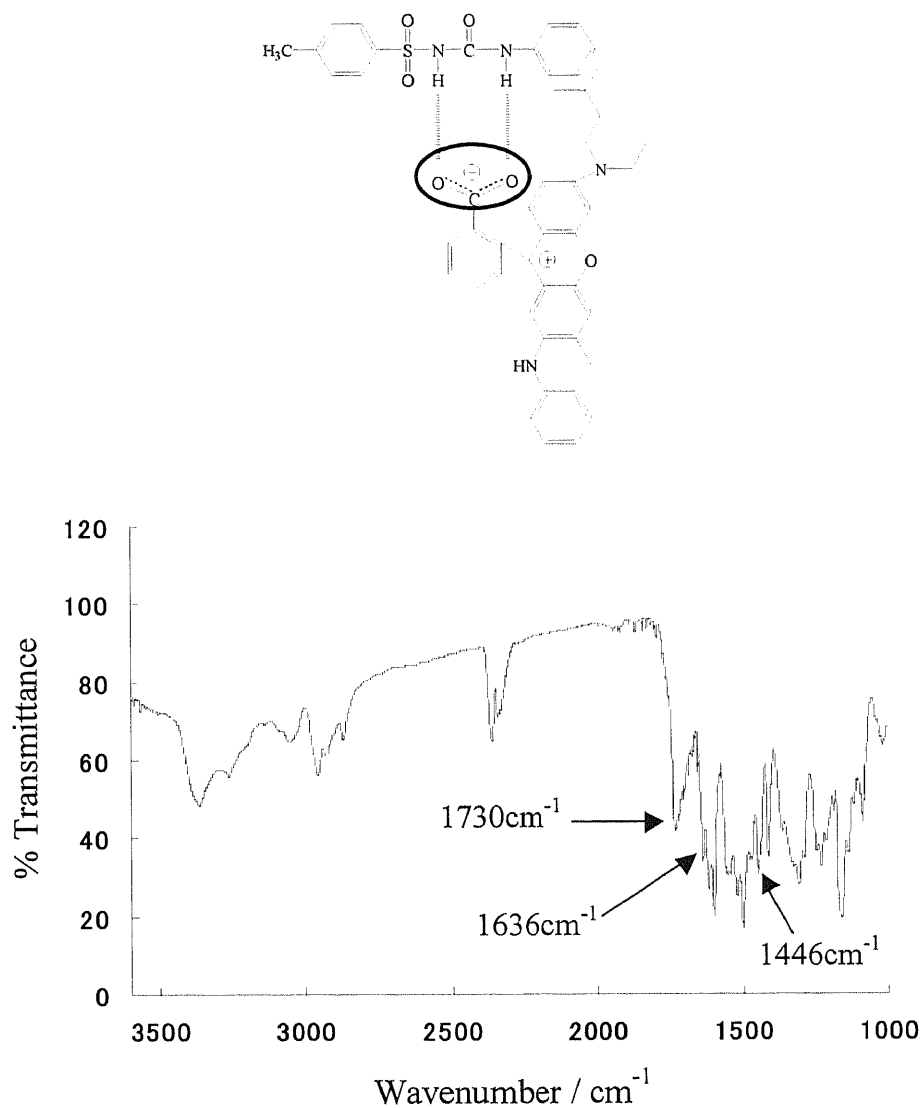


Figure 1-15 IR spectra of the CDC composed of S-205 + TUPH, and its relevant molecules in KBr disc.

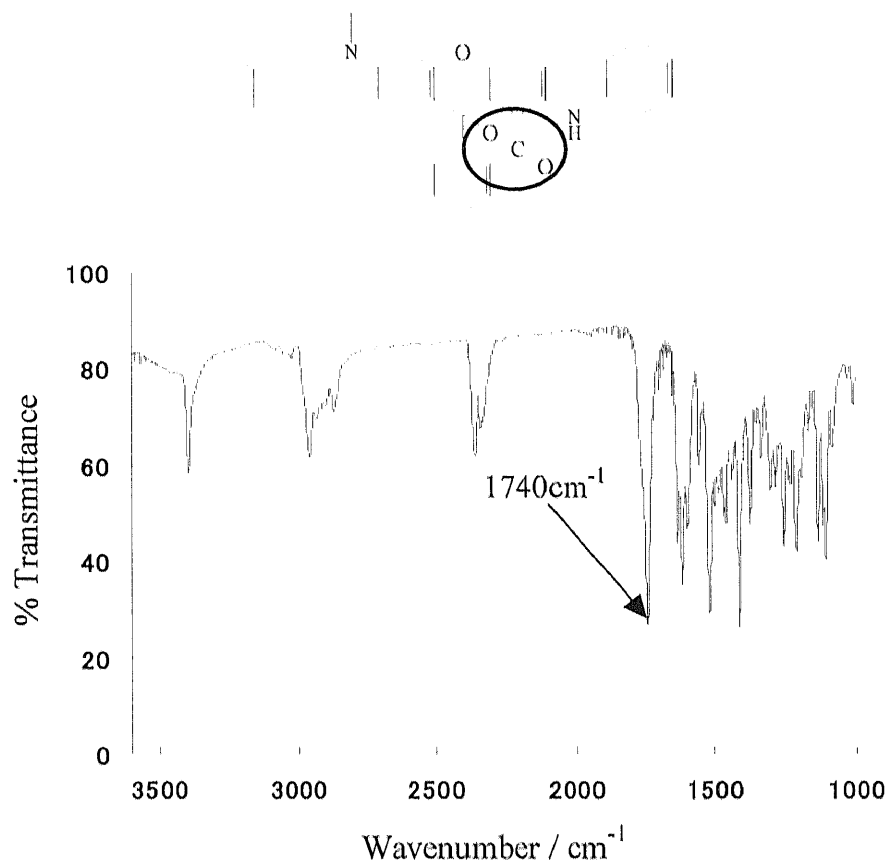


Figure 1-16 IR spectra of the S-205, and its relevant molecules in KBr disc.

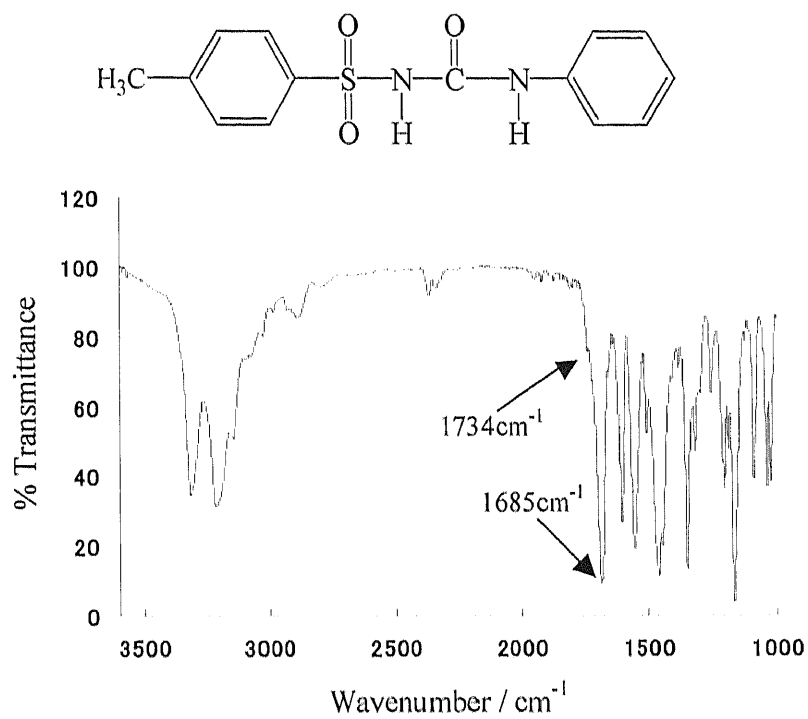


Figure 1-17 IR spectra of the TUPH, and its relevant molecules in KBr disc.

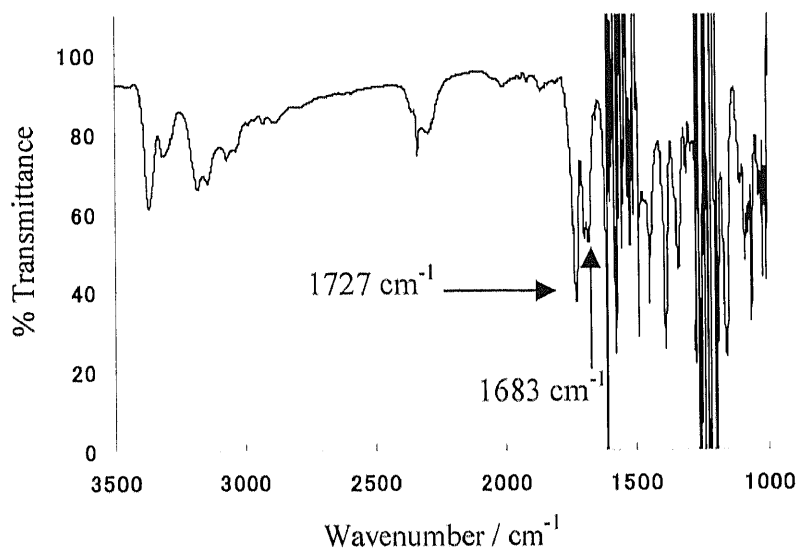


Figure 1-18 IR spectra of the TUPH, and its relevant molecules in  $\text{CCl}_4$  solution.

これらの結果を見てわかるように、発色複合体の IR スペクトル測定結果を見てみると、ビスフェノール A の場合と同様に、 $1636\text{cm}^{-1}$  と  $1446\text{cm}^{-1}$  付近にカルボキシラートアニオン由来の吸収ピークが確認された(Figure 1-15)。また、発色複合体の IR スペクトル測定結果(Figure 1-15)とスルホニルウレア顕色剤単体の IR スペクトル測定結果(Figure 1-17)を比較してみると、スルホニルウレア顕色剤単体の IR スペクトル測定結果では、 $3300\text{cm}^{-1}$  付近にスルホニルウレア基の N-H に由来する吸収ピークがはっきりと確認できた。しかし、発色複合体の IR スペクトル測定結果を見てみると、同様の波数付近の吸収ピークは  $3050\text{cm}^{-1}\sim 3300\text{cm}^{-1}$  付近にかけてブロードしたピークとなっていることが観測された。<sup>29</sup>

このようなブロードピークは、発色複合体においてスルホニルウレア顕色剤の 2 つの N-H 部位が水素結合を形成していることを示していると考えられる。また、スルホニルウレア顕色剤の KBr 錠剤法による IR 測定結果(Figure 1-17)と、 $\text{CCl}_4$  による溶液法による IR 測定結果(Figure 1-18)を比較し、さらに、Acetamide のアルゴン中における IR スペクトル測定結果の C=O 吸収ピークも考慮に入れると、 $1685\text{cm}^{-1}$  付近の吸収は水素結合している C=O 吸収を示し、 $1734\text{cm}^{-1}$  付近の吸収は水素結合していない自由な C=O 吸収を示していることが確認された。

これらの結果より、スルホニルウレア顕色剤を使用した感熱紙の発色反応メカニズムは、スルホニルウレア基中の 2 つの N-H と、ロイコ染料のカルボキシラートアニオン間で水素結合による発色複合体が形成されることにより発色する発色反応メカニズムであることが明らかになった。

## 1-5 発色強度

今回様々な比較検討を行なうために、発色強度を UV-vis スペクトル測定により決定した。実際の感熱紙上において発色複合体は固体状態であるが、今回様々な実験的比較検討を行なうために溶液状態における発色複合体の UV-vis スペクトルを測定し、その測定結果より発色強度の値を定めた。

測定方法としては、測定濃度を均一にし、染料を固定して、スルホニルウレア顕色剤を様々な変化させた発色複合体に関して UV-vis スペクトル測定を行なった。本研究においては UV-vis スペクトルの約 580nm 付近の  $\lambda_{\max}$  を発色強度として定義した。<sup>30</sup> (Figure 1-19)

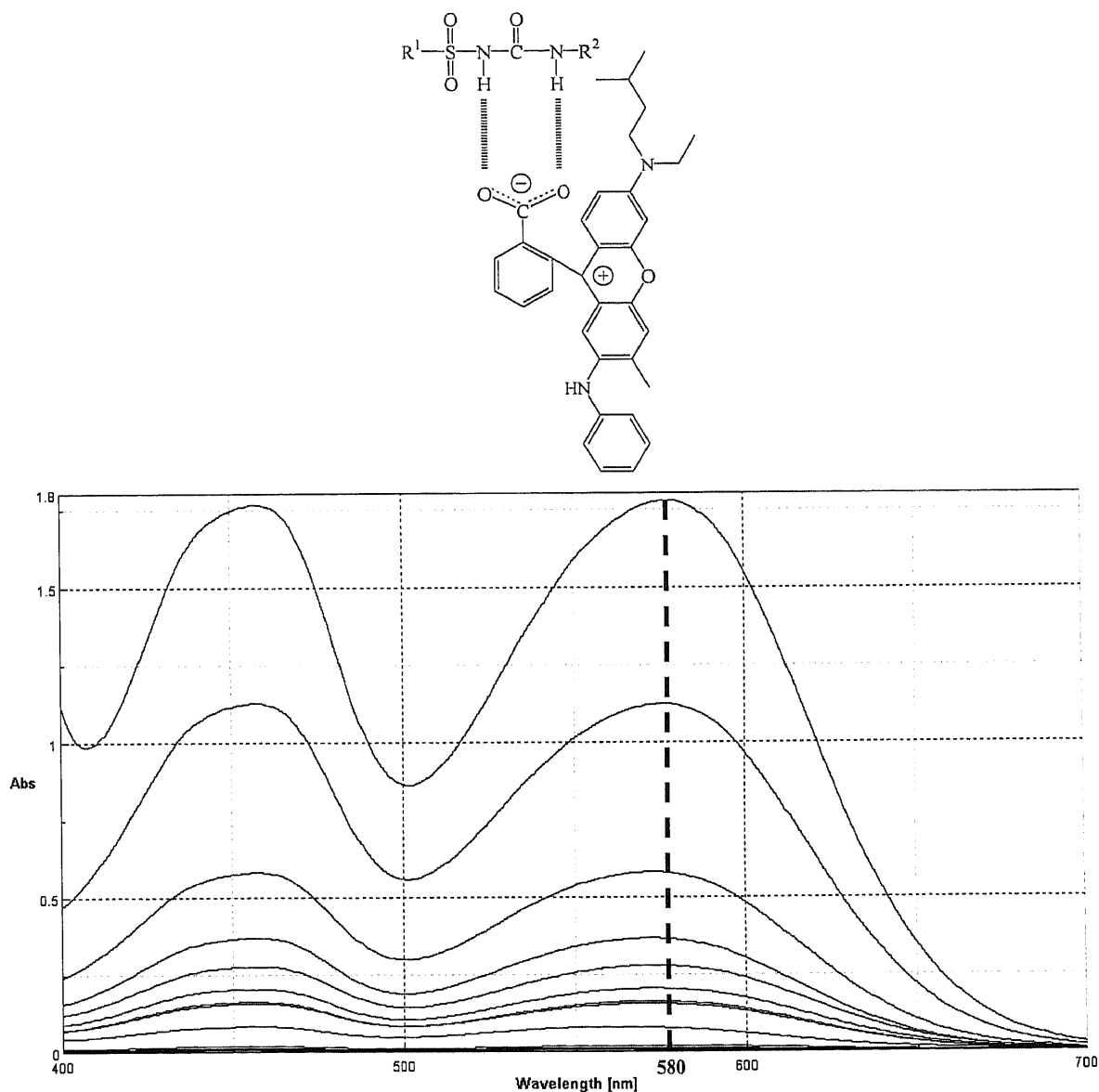


Figure 1-19 UV-vis spectra of the CDC, respectively.

## 1-6 スルホニルウレア化合物の研究の歴史

スルホニルウレア系化合物を感熱紙の顕色剤として用い、優れた発色性と高い印字保存性という重要な性質を有する感熱紙を作成する技術は、全く新しい技術であり、王子製紙(株)による学術報告が数件ある以外にこの分野の研究報告例はない。

しかし、スルホニルウレア系化合物自体に関しては古くから多くの研究例がある。

スルホニルウレア系化合物は、その薬理作用、特に古くから糖尿病治療効果に注目され、その観点より研究が行なわれている。

岡山大学の後藤らは、血糖値降下作用の研究のため、スルホニルウレア系薬物と牛血清アルブミンの結合性を検討しており、その中で多くのスルホニルウレアの置換基効果と  $pK_a$  について研究している。<sup>31,32</sup>

神戸女子薬科大学の浅田らは、医薬品の置換基効果が物理化学的性質にどのように関連するかを調査する為に Arylsulfonylurea 誘導体の酸解離定数と Hammett 則の関係を研究している。<sup>33</sup>

さらに、スルホニルウレア系化合物は除草剤として広く用いられており、水中や土壌での分解メカニズムは関心が高い。

スルホニルウレア系化合物に関しては広範囲の研究がなされており、スルホニルイソシアナートを出発物質とした合成法は ULRICH<sup>34</sup> らにより論じられた。また、合成出発物質をスルホニルイソシアナートではなく、イソシアナートを用いた研究が Gervello らや、BLANK らにより報告されている。<sup>35,36</sup>

また、スルホニルウレア化合物の抗癌作用が注目され、多くの研究が行なわれている。<sup>37</sup>

## 1-7 本研究の目的

本研究は今まで以上に高い発色性・保存性を示すスルホニルウレア顕色剤を使用した感熱紙を作り出すことを目的として調査・研究を行なった。様々な企業や研究機関により、様々な顕色剤を使用した感熱紙の発色反応メカニズムや、発色因子に関しては、いくつか報告されているが、広く市場で市販されているにも関わらず、スルホニルウレア化合物を顕色剤として使用した高機能性感熱紙の発色メカニズムや、発色因子についての報告は未だほとんどされていない。そのため、スルホニルウレア化合物を顕色剤として使用した感熱紙が、ほかの顕色剤に比べてどうして高機能を発揮するのか、その要因に関しては化学的な解明はほとんどされていない。

そこで本研究においては特に、スルホニルウレア顕色剤の発色に関わる因子に注目し、様々なスルホニルウレア顕色剤を合成し、スルホニルウレア顕色剤を使用した感熱紙の高発色性・高保存性条件および因子の決定を行なった。

今回検討した内容としてはまず、第二章では「高機能性感熱紙の発色因子の解明および構造化学的検討に関する研究」と題して高発色・高保存性の機能性感熱紙の顕色剤として用いられているスルホニルウレア化合物とロイコ染料により形成される発色複合体の生成に関与する分子間相互作用に関して、様々な分光学的な手法を用い発色因子の解明および構造化学的検討を行なった。研究の当初は、感熱紙の発色性能を、ロイコ染料－顕色剤分子の溶液の UV-vis スペクトル測定により  $\lambda_{\max}=580\text{nm}$  付近の発色強度で評価し、顕色剤分子の pKa 値等との相関関係を調べることで、発色を支配する因子を特定しようと検討を行っていたが、なかなか発色性能との直接的な関連を示す因子を見つけることはできなかった。

しかし、Abraham<sup>38</sup>らのグループにより提案された水素結合ドナー能力を見積もるパラメータ  $\alpha_2^{\text{H}}$  の値が有効である可能性を発見し、参考文献と UV-vis スペクトル測定による発色強度の測定値と、 $\alpha_2^{\text{H}}$  の値の関係を評価する検量線を作成し、合成したスルホニルウレア化合物に対する水素結合ドナー能力  $\alpha_2^{\text{H}}$  を正確に評価できるようになった。この  $\alpha_2^{\text{H}}$  は、顕色剤分子のロイコ染料に対する発色強度の大きさを精度よく評価することができ、機能性顕色剤を探す上で、非常に便利であることが分かった。

また、スルホニルウレア基の2つの N-H の <sup>1</sup>H NMR 化学シフト値や、HPLC カラム保持時間などの物性値と  $\alpha_2^{\text{H}}$  の間の相関関係を調査し、水素結合による発色複合体生成に伴う、スペクトルの性質・物性などが、顕色剤分子の水素結合ドナー能力と関係づけられることが分かった。さらに、単結晶 X 線構造解析結果と、コンピューターを用いたシミュレーションも行ない、発色複合体生成を有利にする、構造化学的因子の解析も行った。

さらに第三章では、今までにない新たな観点から研究方法を考えた結果電気化学的手法を用いた検討方法を考案し、「電気化学的手法 (CV) を用いた新規水素結合ドナー能力評価法」と題して調査研究を行なった。電気化学的手法を使用した研究方法および目的としては、

前章で示した各種分光学的分析結果をふまえ、顕色剤分子とロイコ染料との間の分子間相互作用を評価する新規手法として電気化学的手法による検討を行なった。この手法は近年、水素結合による分子間相互作用を評価する方法として用いられ始めているが、まだまだその応用例は非常に少ない。特に水素結合ドナー分子の構造が非対称であるような水素結合系に対して検討した例はほとんどない。本論文では、ロイコ染料を基質とした CV 測定実験において、各種スルホニルウレア化合物を加えることにより、水素結合形成による CV 波の還元波がシフトすることを見出し、CV 還元波のシフト値とスルホニルウレア化合物の水素結合ドナー能力  $\alpha_2^H$  値の間に、非常に良い相関関係が見られることを発見した。このことより、CV 還元波のシフト値と  $\alpha_2^H$  の値を参照することで、確実に分子間水素結合能力を評価できる可能性、および今までにない手法で優れた感熱紙の顕色剤を早期に見出すことができる手法を新たに発見したことを述べる。さらに、CV 実験の結果を解釈する上で、顕色剤分子とロイコ染料の間のフロンティア軌道の相互作用についての知見が、重要となるが、Hartree Fock レベルの分子軌道法計算でもとめた顕色剤分子の LUMO 軌道エネルギーレベルが、CV 還元波のシフト値を合理的に説明できることが明らかになったので、今後の理論化学的な研究と電気化学的研究を組み合わせることで、さらに、発色複合体の構造や電子的性質についての知見が得られるのではないかと期待している。

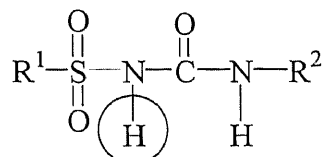
このように様々な観点からスルホニルウレア顕色剤を使用した感熱紙の高発色性・高保存性条件および因子の化学的な解明を行なうことを目的として調査研究を行なった。



## 1-8 実験項

### 1-8-1 pKa

合成したスルホニルウレア化合物の酸性度の発色強度への影響を調べるために SO<sub>2</sub> 側の窒素上プロトンの pKa を測定した。



#### 測定溶液の調整

0.1M のクエン酸二水素カリウム溶液 5ml に、0.1N の NaOH 水溶液を 0.1ml 加えた混合溶液から 1.0ml を 20ml メスフラスコに入れ、これに X-TUPH : 5.0×10<sup>-4</sup>M (エタノール - 水の混合溶液) を 1.0ml 加え、さらに純水を加えることで 20ml の混合溶液を調整した。同様に、加える NaOH 水溶液を 1.0ml、2.0ml、3.0ml、4.0ml、5.0ml に変えたものを調整し、さらに、NaOH 水溶液 1.0ml を直接メスフラスコに加えたものを調整した。リファレンスには 0.1M のクエン酸二水素カリウム溶液を使用し、吸光度と pH を測定した。

#### 測定条件

UV-vis スペクトル測定の際、10ml×10ml の石英セルを使用した、pH 変化により吸光度が変化する波長の吸光度を測定した。

#### ・ pKa の算出法

顕色剤の酸塩基平衡方程式も(1.1) 式で表されるため、酸解離定数  $K_a$  もまた(1.2)式で定義される。ここで Lambert-Beer の法則を応用して吸光度法を用いると pKa は次式によって求めることができる。



$$K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]} \quad (1.2)$$

$$pK_a = -\log K_a \quad (1.3)$$

$$pK_a = (E_{BH} - E) / (E - E_{B^-}) \quad (1.4)$$

$E_{BH}$  : 特定波長における BH の吸光度

$E_{B^-}$  : B<sup>-</sup>の吸光度

E : 任意の pH における吸光度

上式よりの時の pH が pKa である。

## 1-8-2 IR スペクトル測定

本研究においては IR スペクトル測定を Perkin-Elmer 社製 Spectrum2000 により測定を行った。測定方法は各々の化合物で異なるが主に錠剤法(KBr)、溶液法(CCl<sub>4</sub>)により室温で測定を行なった。また、溶液法の際にはセル厚 1.0cm のセルにより測定を行なった。

## 1-8-3 UV-vis スペクトル測定

本研究においては UV-vis スペクトル測定(JASCO UVIDEО 610C V-550)により発色強度を求めた。測定方法としては 10ml×10ml の石英セルを使用し、ロイコ染料 S-205(2.5×10<sup>-3</sup>M) と各種スルホニルウレア顕色剤(1.0×10<sup>-2</sup>M)をアセトニトリル/トルエン=1/1 混合溶媒に溶解し測定を行なった。リファレンスにはアセトニトリル/トルエン=1/1 混合溶媒を用いた。

上記測定条件により測定された UV-vis スペクトルのうち、高波長側のピーク (約 580nm) の吸光度を発色強度とした。

最終的には、 $\alpha_2^H$ を求める際に、フェノール類などとの濃度を均一にする必要があったために、Lambert-Beer の法則に従い実測値の吸光度の 10 倍の値を各々の発色複合体の吸光度として決定した。

## 1-9 参考文献

- 1) H. H. Baum (NCR co.), U.S. Patent 3451338, 1969.
- 2) S. M. Burkinshaw, J. Griffiths, A. D. Towns, *J. Mater. Chem.*, **1998**, *8*, 2677.
- 3) K. Naito, *J. Mater. Chem.*, **1998**, *8*, 1379.
- 4) 紙とインキとリサイクル (丸善株) 日本化学会監修
- 5) 池田、岩倉、里村、特開昭 62-169681 富士写真フィルム株 (1986)
- 6) 特開平 8-333329号 日曹株 (1996)
- 7) 特開平 8-269000号 旭電化工業株 (1996)
- 8) 豊福、高橋、岩崎、王子製紙株 中研報 89-16 (1989)
- 9) Y. Takahashi, T. Segawa, A. Shirai, K. Toyofuku. (New Oji paper Co., Ltd., Japan)  
IS&T's International Congress on Advanced in Non-Impact Printing Technologies, 10<sup>th</sup>, New Orleans, Oct. 30 – Nov. 4, **1994**, 349
- 10) 豊福、高橋、岩崎、王子製紙株 中研報 89-12 (1989)
- 11) 高橋、王子製紙株 中研報 89-29 (1989)
- 12) 高橋、岩崎、王子製紙株 中研報 0A92-010 (1992)
- 13) 高橋、岩崎、白井、瀬川、西岡、王子製紙株 中研報 0A92-017 (1992)
- 14) 高橋、岩崎、白井、瀬川、西岡、王子製紙株 中研報 0A92-027 (1992)
- 15) K. Toyofuku, Y. Takahashi, A. Iwasaki. (New Oji paper Co., Ltd., Japan)  
IS&T's International Congress on Advanced in Non-Impact Printing Technologies, 10<sup>th</sup>, New Orleans, Oct. 30 – Nov. 4, **1994**, 361
- 16) Y. Takahashi, A. Iwasaki, K. Toyofuku, Eur. Pat. Appl. EP 526072, **1993**.
- 17) Y. Takahashi, A. Iwasaki, K. Toyofuku, Eur. Pat. Appl. EP 535887, **1993**.
- 18) N. Yamato, *J. of the Institute of Image Electronics Engineers of Japan*, **1975**, *4*, 185.
- 19) C. H. Rochester, "The Chemistry of the Hydroxyl Group," Part 1, ed by S. Patai, Interscience, New York (1971), Chap. 7, P. 374.
- 20) John McMurry, "Organic Chemistry", Sixth Edition.
- 21) L. J. Bellamy, in "The Infra-red Spectra of Complex Molecules," Chapman and Hall, London (1975), 184.
- 22) J. Sueyoshi, M. Kubata, H. Yoshida, K. Nakatsu, and Y. Hatano, Chem. Funct. Dyes, Proc. Int. Symp., 2<sup>nd</sup>, Mita Press, Tokyo, Japan (1993), P. 34.
- 23) S. Chantrapromma, A. Usman, H. K. Fun, B. L. Poh, C. Karalai, *J. Mol. Struct*, **2004**, 688, 59.
- 24) K. Okada, S. Okada, *J. Mol. Struct*, **1999**, 510, 35.
- 25) M. Yanagida, I. Aoki, S. Tokita, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1997**, *70*, 2757.

- 26) M. Hojo, T. Ueda, M. Yamasaki, A. Inoue, S. Tokita, M. Yanagita, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2002**, 75, 1569.
- 27) 有海、横浜国立大学工学部物質工学科卒業論文 (2001)
- 28) 瀬川、横浜国立大学大学院工学研究科修士論文 (2002)
- 29) Y. Nitta, N. Ando, *Chem. Pharm. Bull.* **1962**, 11(10), 1081.
- 30) D. A. Hinkley, P. G. Seybold, *Spectrochim. Acta., Part A*, **1988**, 44, 1053.
- 31) H. Yoshitomi, T. Nakayama, S. Goto, *Journal of the Pharmaceutical Society of Japan.* **1981**, 101(10), 926.
- 32) S. Goto, H. Yoshitomi, M. Nakasa, *Chem. Pharm. Bull.* **1978**, 26(2), 472.
- 33) S. Asada, T. Nakasato, S. Takino, *Journal of the Pharmaceutical Society of Japan.* **1973**, 93(12), 1647.
- 34) H. Ulrich, *Chem. Rev.* **1965**, 65, 36.
- 35) J. Gervello, T. Sastre, *Synthesis.* **1990**, 3, 221.
- 36) B. Farina, K. Saunders, *J. Org. Chem.* **1961**, 26, 1551.
- 37) J. Grossman, C. Rieder, H. Kramer, T. Aikins, P. Rinzel, G. Shaw, *J. Med. Chem.* **1990**, 33, 2393.
- 38) M. H. Abraham, P. L. Grellier, D. V. Prior, P. P. Duce, *J. Chem. Soc. Perkin trans. II* **1989**, 699.

## 第2章

### 高機能性感熱紙の発色因子の解明および 構造化学的検討に関する研究

## 2-1 序論

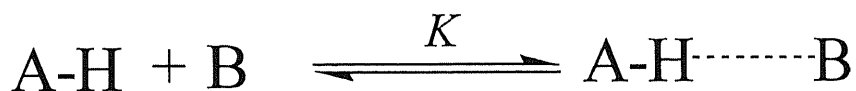
高発色・高保存性の機能性感熱紙の顕色剤として用いられているスルホニルウレア化合物とロイコ染料により形成される発色複合体の生成に関与する分子間相互作用に関して、様々な分光学的な手法を用い発色因子の解明および構造化学的検討を行なった。

研究の当初、感熱紙の発色性能は、ロイコ染料－顕色剤分子の溶液のUV-visスペクトル測定により $\lambda_{\max}=580\text{nm}$ 付近の発色強度で評価し、顕色剤分子のpKa値等との相関関係を調べることで、発色を支配する因子を特定しようとして検討を行っていたが、なかなか発色性能との直接的な関連を示す因子を見つけることはできなかった。しかし、Abraham<sup>1</sup>らのグループにより提案された水素結合ドナー能力を見積もるパラメータ $\alpha_2^{\text{H}}$ の値が有効である可能性を発見し、参考文献とUV-visスペクトル測定による発色強度の測定値と、 $\alpha_2^{\text{H}}$ の値の関係を評価する検量線を作成し、合成したスルホニルウレア化合物に対する水素結合ドナー能力 $\alpha_2^{\text{H}}$ を正確に評価できるようになった。この $\alpha_2^{\text{H}}$ は、顕色剤分子のロイコ染料に対する発色強度の大きさを精度よく評価することができ、機能性顕色剤を探す上で、非常に便利であることが分かった。また、スルホニルウレア基の2つのN-Hの<sup>1</sup>H NMR化学シフト値や、HPLCカラム保持時間などの物性値と $\alpha_2^{\text{H}}$ の間の相関関係を調査し、水素結合による発色複合体生成に伴う、スペクトルの性質・物性などが、顕色剤分子の水素結合ドナー能力と関係づけられることが分かった。さらに、単結晶X線構造解析結果と、コンピューターを用いたシミュレーションも行ない、発色複合体生成を有利にする、構造化学的因子の解析も行なった。

## 2-2 新規水素結合ドナーパラメータ $\alpha_2^H$

本研究で今回、新たな検討指標として水素結合ドナーパラメータ  $\alpha_2^H$  という値を用いて様々な比較検討を行なった。<sup>1</sup>

水素結合ドナーパラメータ  $\alpha_2^H$  は通常 **Scheme 2-1** に示すような酸と塩基が 1:1 で水素結合による錯体を形成する平衡反応において、様々な分光学的測定結果などから統計的に求められるパラメータ値である(**Equation 2-1**)。今回この水素結合ドナーパラメータ  $\alpha_2^H$  値に注目した理由としては、緒言でも述べたように、発色強度と pKa 間の相関関係が *p*-メルカプト安息香酸メチルエステル(pKa ; 5.50, 発色強度 0 に近い)や、*p*-メルカプト安息香酸メチルエステルと構造が近いチオフェノール (pKa ; 6.50, 発色強度 0 に近い) の出現により説明できなくなったが、これらの  $\alpha_2^H$  の値は非常に小さい値であり、発色強度との相関関係があること。さらに、新規発色反応メカニズムは染料と顕色剤間で水素結合により発色複合体を形成することにより発色するため、水素結合による分子間相互作用が非常に重要であること。さらには、分子間水素結合を明確に数値化できることなど様々な長所がある点からである。



**Scheme 2-1**

$$\alpha_2^H = (\log K_A^H + 1.1) / 4.636$$

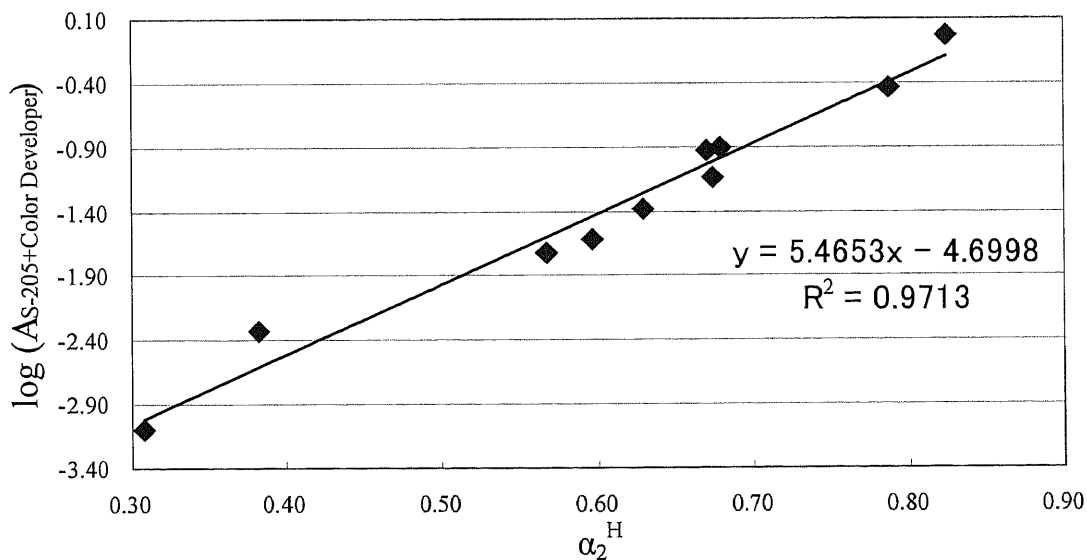
**Equation 2-1**

今回、本研究の対象物質であるスルホニルウレア顕色剤にこの  $\alpha_2^H$  という値を適応させるにあたり、参考文献中にはスルホニルウレア化合物に対する  $\alpha_2^H$  の値が記述されていなかったため、検量線を作成し  $\alpha_2^H$  の値を適応させる必要があると考えまず検量線の作成を行った。

検量線の作成方法としては、参考文献中から **Table 2-1** に示した従来顕色剤として使用可能な化合物であるフェノール化合物やアルコール類 10 種類を任意に選び出し、これら 10 種の化合物とロイコ染料 S-205 間で発色複合体を形成させ、その発色強度を UV-vis スペクトルで測定し、 $\alpha_2^H$  との関係に関して調査を行った(**Table 2-1**)。なお、測定条件としては、各種フェノール化合物、アルコール化合物 : ロイコ染料 =  $5.0 \times 10^{-2} : 2.5 \times 10^{-2}$  をアセトニトリル/トルエン = 1/1 混合溶媒に溶解し 10mm × 10mm 石英セルで UV-vis 測定を行った。その結果、これら 10 種類の化合物の水素結合ドナーパラメータ  $\alpha_2^H$  と発色強度の間に非常に良い相関関係が確認された(**Figure 2-1**)。この結果を十分に踏まえて  $\alpha_2^H$  の値をスルホニルウレア顕色剤にも適応した。

**Table 2-1 The reported  $\alpha_2^H$  values<sup>1</sup> of Hydrogen Bond Donor Molecules, and the Absorbance Values for the Solutions of (S-205+Hydrogen Bond Donor Molecules with a Molar Ratio of 1:2) at  $\lambda_{max} = 580\text{nm}$  Determined by UV-Vis Experiments.**

| 溶媒(CH <sub>3</sub> CN:C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>3</sub> =1:1)         |              |                                    |  |
|---|--------------|------------------------------------|--|
| 測定濃度;S-205:Compounds= $2.5 \times 10^{-2}\text{M}$ : $5.0 \times 10^{-2}\text{M}$ |              |                                    |  |
| Compounds   | $\alpha_2^H$ | A <sub>S-205+Color Developer</sub> | log(A <sub>S-205+Color Developer</sub> ) |
| 4-Bromoaniline  | 0.308        | 0.00081                            | -3.092                                   |
| N-Methylacetoamide  | 0.383        | 0.0047                             | -2.328                                   |
| 2,2,2-Trifluoroethanol  | 0.567        | 0.019                              | -1.721                                   |
| Phenol  | 0.596        | 0.024                              | -1.620                                   |
| 4-Fluorophenol  | 0.629        | 0.042                              | -1.377                                   |
| 4-Chlorophenol  | 0.670        | 0.118                              | -0.928                                   |
| 4-Bromophenol   | 0.674        | 0.073                              | -1.137                                   |
| 4-Iodophenol  | 0.679        | 0.124                              | -0.907                                   |
| 4-Cyanophenol   | 0.787        | 0.367                              | -0.435                                   |
| 4-Nitrophenol   | 0.824        | 0.948                              | -0.023                                   |



**Figure 2-1 Linear regression line to evaluate  $\alpha_2^H$  values determined from experimental log(A<sub>S-205+Color Developer</sub>) vs.  $\alpha_2^H$  plot on the basis of the reported  $\alpha_2^H$  values for alcohols and substituted phenols.**



## 2-3 比較検討したスルホニルウレア顕色剤

本研究で比較検討したスルホニルウレア顕色剤に関して Table 2-2 に示す。現在工業的にも広く市販されている置換基 X=H のスルホニルウレア顕色剤を基本形として、電子供与性の置換基数種と電子求引性の置換基数種に関して検討を行なった。さらには、スルホニルウレア基の左右を様々に変化させたスルホニルウレア顕色剤数種についても比較検討を行なった。これらの結果を見てわかるように、置換基 X に電子求引性の大きい置換基を有するスルホニルウレア顕色剤を使用した感熱紙の発色強度は非常に大きいものとなることが確認された。一方、スルホニルウレア基の左右にアルキル鎖がついたスルホニルウレア顕色剤を使用した感熱紙の発色強度は非常に小さいものとなることが確認された。

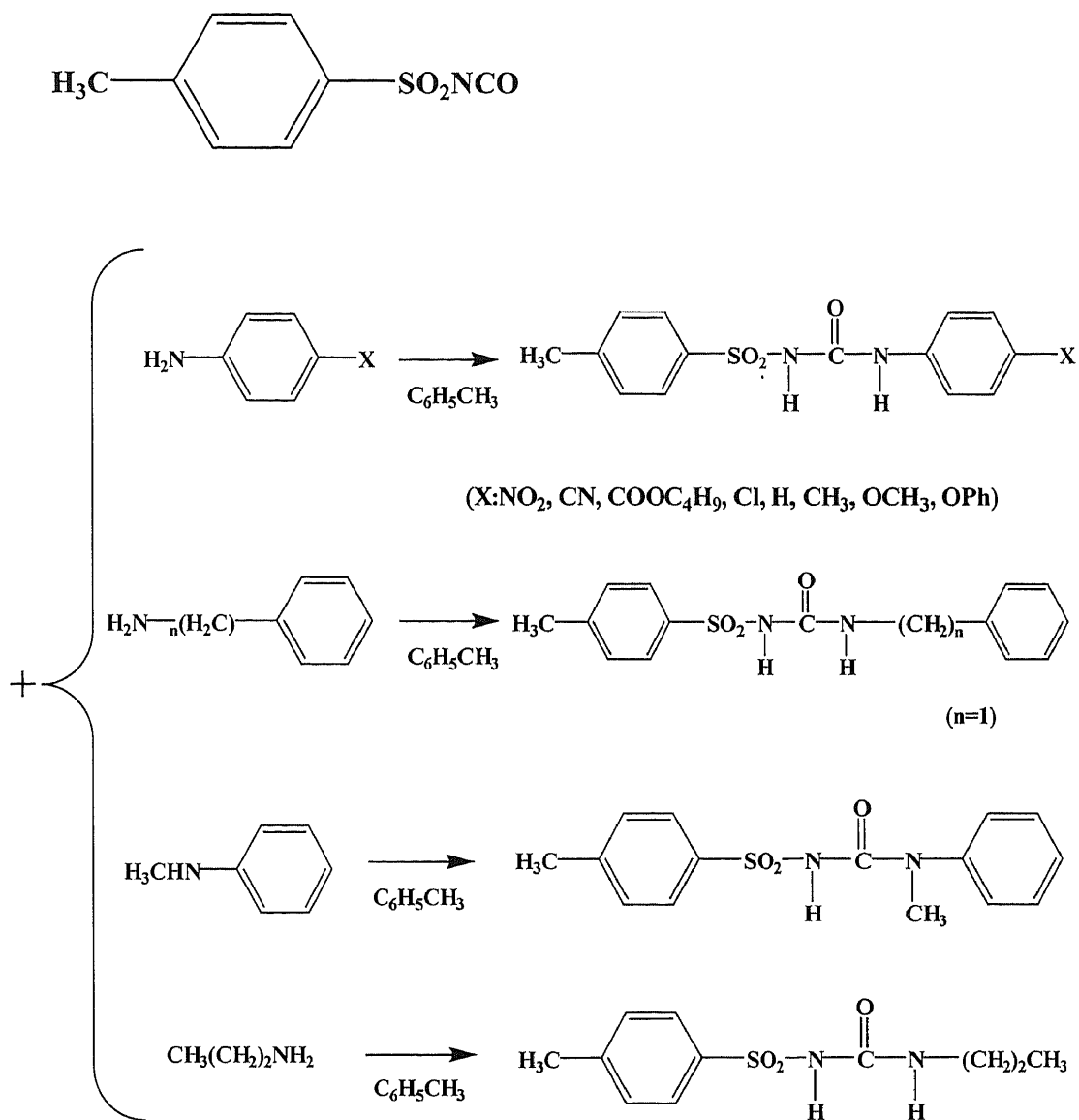
Table 2-2 The Determined  $\alpha_2^H$  Values for the Sulfonylurea Molecules.

| Compounds | X   | $A_{S-205+Color Developer}$ | $\alpha_2^H$ |
|-----------|---|-----------------------------|--------------|
| 1         | <i>p</i> - OCH <sub>3</sub>                 | 1.569                       | 0.896        |
| 2         | <i>p</i> - CH <sub>3</sub>                  | 1.642                       | 0.899        |
| 3         | <i>p</i> - OPh                              | 2.786                       | 0.941        |
| 4         | H   | 2.053                       | 0.917        |
| 5         | <i>p</i> - Cl                               | 3.659                       | 0.963        |
| 6         | <i>p</i> - COOC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> | 5.800                       | 1.000        |
| 7         | <i>p</i> - CN                               | 11.259                      | 1.052        |
| 8         | <i>p</i> - NO <sub>2</sub>                  | 17.801                      | 1.089        |

| Compounds | R <sup>1</sup>    | R <sup>2</sup>                                   | $A_{S-205+Color Developer}$ | $\alpha_2^H$ |
|-----------|-------------------|--|-----------------------------|--------------|
| 9         | H <sub>3</sub> C- | -H <sub>2</sub> C-                               | 0.153                       | 0.711        |
| 10        | H <sub>3</sub> C- | -N(CH <sub>3</sub> )-                            | 0.109                       | 0.684        |
| 11        | H <sub>3</sub> C- | -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> | 0.228                       | 0.742        |
| 12        | H <sub>3</sub> C- | --CH <sub>3</sub>                                | 0.824                       | 0.845        |
| 13        | H <sub>3</sub> C- | -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> | 0.091                       | 0.669        |

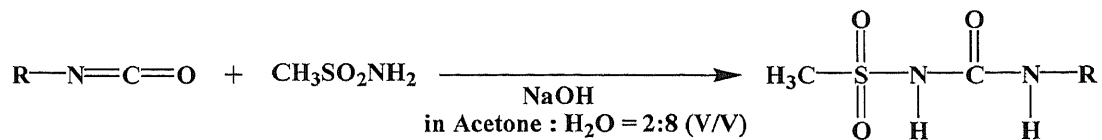
## 2-4 比較検討したスルホニルウレア顕色剤の合成方法



Scheme 2-2

それぞれのアニリン誘導体  $5.0 \times 10^{-3}$  mol を 100ml ナスフラスコ中でトルエン 25ml と室温で攪拌し溶解する。完全に溶解したことを確認後、室温で等量の *p*-トルエンスルホニルイソシアナートをゆっくりと滴下する。ここで起こる発熱反応が収まり、白色固体が析出したのを確認後、100°C、1 時間の還流を行なう。還流後、室温放冷後、吸引ろ過を行ない、その後 12 時間真空乾燥を行ない溶媒除去。白色固体であるスルホニルウレア化合物を得た。

真空乾燥の際、溶媒のトルエンを完全に除去するために最初の 1 時間ほどは容器を加熱しながら真空乾燥を行った。<sup>2,3</sup>



**Scheme 2-3**

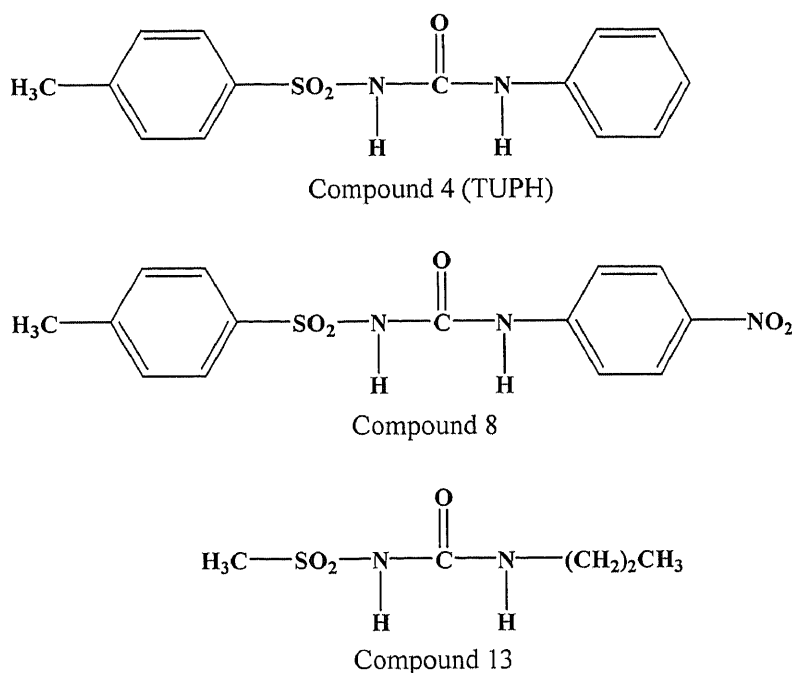
アルキルスルホンアミド 0.1mol と NaOH 0.1mol を約 20%アセトンを混合した水で溶解した。その後、アルキルイソシアナート 0.11mol をフラスコ内の溶液温度 10°C以下の状態で滴下した。滴下終了後室温に戻し、イソシアナートの臭いが消えるまで攪拌する。反応終了後、水で希釈し、酢酸により pH3.5-4.5 に調整する。フラスコ内の固体を吸引ろ過の後、真空乾燥を 12 時間行い得られた白色粉末をメタノール又はエタノールにより再結晶することにより各種スルホニルウレア化合物の結晶を得た。<sup>4</sup>

合成した各々のスルホニルウレア顕色剤のスペクトルデータの詳細は章末の実験項に示す。

## 2-5 $^{15}\text{N}$ NMR 測定によるロイコ染料とスルホニルウレア顕色剤

### 間の水素結合による分子間相互作用の確認

$^1\text{H}$  NMR 測定においては、試料調整の際にどうしても  $\text{H}_2\text{O}$  の影響を受けやすく、正確に水素結合による分子間相互作用を判断するのは困難である。そこで、スルホニルウレア化合物とロイコ染料 S-205 との分子間相互作用を有効に確認する方法の一つとして  $^{15}\text{N}$  NMR の測定を行なった。測定対象としたスルホニルウレア化合物は **Figure 2-2** に示した 3 種類の化合物である。



**Figure 2-2**  $^{15}\text{N}$  NMR of sulfonylureas.

まず TUPH の測定結果を **Table 2-3** に示す。

**Table 2-3**  $^{15}\text{N}$  NMR (Formamide (113.4ppm)) chemical shift (Compound 4) (ppm)

|                    | $\text{CD}_3\text{CN}+\text{CDCl}_3$ |        | Acetone- $\text{d}_6$ |        | DMSO- $\text{d}_6$   |        | Pyridine- $\text{d}_6$ |        |
|--------------------|--------------------------------------|--------|-----------------------|--------|----------------------|--------|------------------------|--------|
|                    | N (SO <sub>2</sub> )                 | N (CO) | N (SO <sub>2</sub> )  | N (CO) | N (SO <sub>2</sub> ) | N (CO) | N (SO <sub>2</sub> )   | N (CO) |
| <i>TUPH</i>        | 27.6                                 | -3.6   | 28.5                  | -3.6   | 31.0                 | -0.4   | 34.1                   | -0.1   |
| <i>TUPH</i> + S205 | 28.8                                 | -2.9   | 28.7                  | -3.5   | 29.8                 | -1.9   | 34.1                   | -0.1   |
|                    | (+1.2)                               | (+0.7) | (+0.2)                | (+0.1) | (-1.2)               | (-1.5) | 0                      | 0      |

Table 2-3 より、非水素結合性溶媒中 TUPH 単体と発色状態(TUPH+S-205)における 2 つの N 核の化学シフト値を比較すると、TUPH-S-205 間の水素結合と考えられる低磁場シフトが見られた。Acetone-d<sub>6</sub> 中においては、TUPH 単体の測定値が低磁場シフトしているため、すでに TUPH-Acetone-d<sub>6</sub> 間で水素結合を形成していると考えられる。また、TUPH 単体と発色状態 (TUPH+S-205) の測定値に差が見られないこと、これらの測定値が非水素結合性溶媒 (CD<sub>3</sub>CN+CDCl<sub>3</sub>) 中での発色状態の測定値と同様であることより、発色状態 (TUPH+S-205) では TUPH-Acetone-d<sub>6</sub>、TUPH-S-205 間の水素結合が考えられるが区別はできず、2 種類の水素結合強度は同程度であると考えられる。また、DMSO-d<sub>6</sub> 中における TUPH 単体の測定値は TUPH-DMSO-d<sub>6</sub> 間の強い水素結合により大きく低磁場シフトしている。しかし、発色状態 (TUPH+S-205) の測定値は TUPH 単体の測定値に比べて高磁場シフトしている。この結果は、TUPH-DMSO-d<sub>6</sub> 間の強い水素結合と TUPH-S-205 間の水素結合の混在を示しており、TUPH と S-205 の相性の良さ、積極的な水素結合形成を示している。ただし、Acetone-d<sub>6</sub>、DMSO-d<sub>6</sub> 中の測定結果に関しては、モル比で考えると大過剰な極性溶媒にスルホニルウレア化合物が囲まれているため、今後これらの溶媒を S-205 と同様の割合で加えた場合の非極性溶媒中での化学シフト値についても確認する必要があると考えられる。

同様の条件で化合物 8、化合物 13 についても測定を行なった。その測定結果を Table 2-4、Table 2-5 にしめす。

**Table 2-4 <sup>15</sup>N NMR (Formamide (113.4ppm) ) chemical shift (Compound 8) (ppm)**

|                          | CD <sub>3</sub> CN+CDCl <sub>3</sub> |        | Acetone-d <sub>6</sub> |        | DMSO-d <sub>6</sub>  |        | Pyridine-d <sub>6</sub> |        |
|--------------------------|--------------------------------------|--------|------------------------|--------|----------------------|--------|-------------------------|--------|
|                          | N (SO <sub>2</sub> )                 | N (CO) | N (SO <sub>2</sub> )   | N (CO) | N (SO <sub>2</sub> ) | N (CO) | N (SO <sub>2</sub> )    | N (CO) |
| <i>Compound 8</i>        | —                                    | —      | 29.9                   | -0.5   | 31.5                 | 2.4    | —                       | —      |
| <i>Compound 8 + S205</i> | —                                    | —      | 32.4                   | 0.9    | 32.5                 | 2.9    | —                       | —      |
|                          | —                                    | —      | (+2.5)                 | (+1.4) | (+1.0)               | (+0.5) | —                       | —      |

**Table 2-5 <sup>15</sup>N NMR (Formamide (113.4ppm) ) chemical shift (Compound 13) (ppm)**

|                           | CD <sub>3</sub> CN+CDCl <sub>3</sub> |        | Acetone-d <sub>6</sub> |        | DMSO-d <sub>6</sub>  |        | Pyridine-d <sub>6</sub> |        |
|---------------------------|--------------------------------------|--------|------------------------|--------|----------------------|--------|-------------------------|--------|
|                           | N (SO <sub>2</sub> )                 | N (CO) | N (SO <sub>2</sub> )   | N (CO) | N (SO <sub>2</sub> ) | N (CO) | N (SO <sub>2</sub> )    | N (CO) |
| <i>Compound 13</i>        | —                                    | —      | —                      | —      | 25.2                 | -21.0  | —                       | —      |
| <i>Compound 13 + S205</i> | —                                    | —      | —                      | —      | 25.2                 | -21.1  | —                       | —      |
|                           | —                                    | —      | —                      | —      | 0                    | (-0.1) | —                       | —      |

先に示した TUPH の <sup>15</sup>N-NMR 測定結果、及び結果に対する考察を考慮し Table 2-4、Table 2-5 の結果を考察すると、化合物 8 の DMSO-d<sub>6</sub> 中における発色状態 (化合物 8+S-205) の測定値は、化合物 8 単体の測定値に比べて DMSO-d<sub>6</sub>-化合物 8 間の水素結合が存在するにもかかわらず更に低磁場シフトしている。このことは化合物 8-S-205 間の水素結合が、化

合物 8-DMSO-d<sub>6</sub> 間の水素結合よりも強い結合であることを示していると考えられる。

一方化合物 13 に関しては、DMSO-d<sub>6</sub> 中において溶液が薄く着色している為、化合物 13 と S-205 の錯体が存在するはずであるにもかかわらず、化合物 13 単体と発色状態（化合物 13+S-205）の測定値に差がない。この結果は、化合物 13-S-205 間の水素結合が、化合物 13-DMSO-d<sub>6</sub> 間の水素結合よりも弱い結合であることを示している。

以上の結果よりスルホニルウレア化合物と、ロイコ染料 S-205 間の水素結合強度は

化合物 8>TUPH≫化合物 13

の順で強くなっていると考えられる。言い換えればこのような順序でしっかりとしたスルホニルウレアーロイコ染料の錯体を形成すると考えられ、このような錯体形成能力も発色に関する一つの要因となっているものと考えられる。

## 2-6 $^1\text{H}$ NMR 測定結果と $\alpha_2^{\text{H}}$ の関係

置換基 X を変化させたスルホニルウレア化合物の  $^1\text{H}$  NMR 測定結果

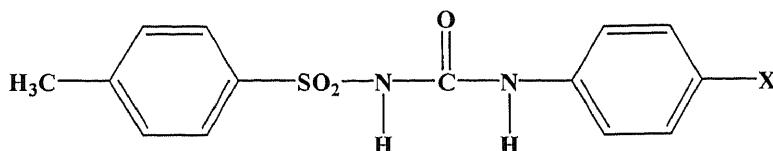
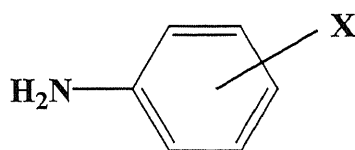


Figure 2-3 Arylsulfonylurea developers.  
(X=OMe, Me, OPh, H, Cl, COOC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, CN, NO<sub>2</sub>)

### 2-6-1 Hammett 定数の検討

Arylsulfonylurea 顕色剤に関しては、研究の初期段階においては、Hammett 定数に注目し、発色強度との関係に関して調査を行っていた (§ 2-6-1, § 2-6-2)。その際、研究では当初、Hammett 定数に関しては Table 2-6 に示した値を使用していた。しかし、研究の過程において文献調査を行なったところ参考文献として示した論文中において *p*-OPh に関する Hammett 定数が -0.32 ではなく -0.03 である可能性が明らかになった。<sup>5-7</sup> そこで、当研究室で以前研究されていた X 置換アニリンの NMR 化学シフト値から Hammett 定数を予測する実験方法を参考にして確認を行なった。<sup>8</sup>

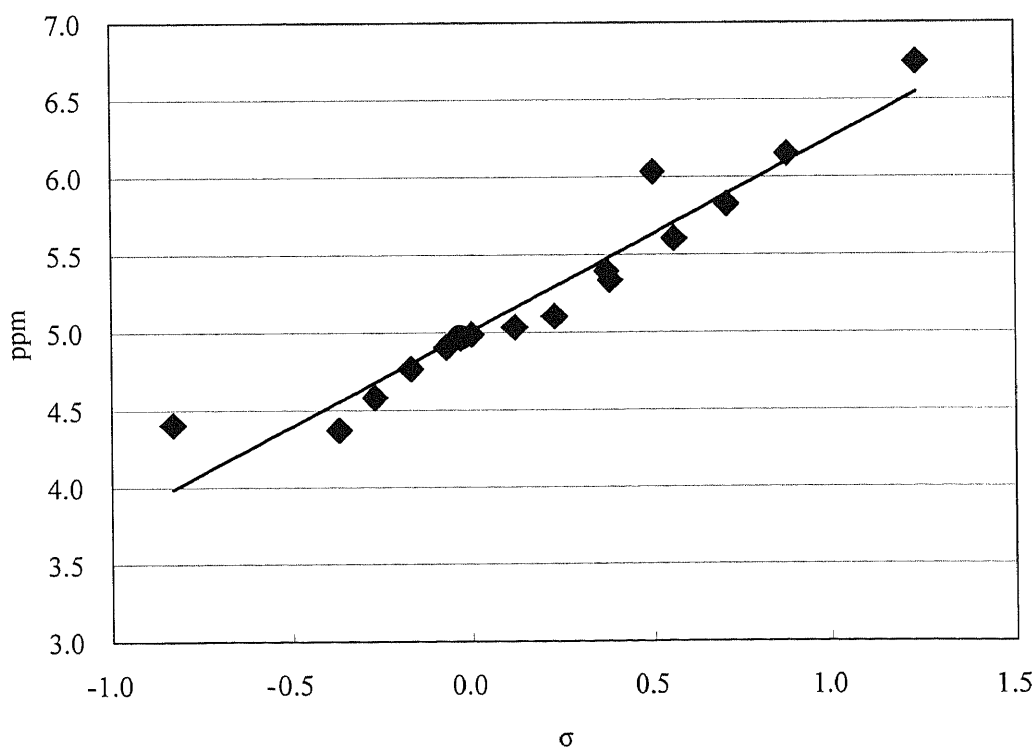
Table 2-6 Hammett constant



| Substituent                                | $\sigma$ |
|--|----------|
| <i>p</i> -NMe <sub>2</sub>                 | -0.83    |
| <i>p</i> -OPh                              | -0.32    |
| <i>p</i> -OMe                              | -0.27    |
| <i>p</i> -Me                               | -0.17    |
| H  | 0        |
| <i>p</i> -Cl                               | 0.23     |
| <i>p</i> -COOC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> | 0.45     |
| <i>p</i> -CN                               | 0.66     |
| <i>p</i> -NO <sub>2</sub>                  | 0.78     |

**Table 2-7  $^1\text{H}$  NMR Chemical Shifts ( $\delta$ ) of the Substituent of aniline N-H Proton in DMSO- $d_6$  at 25  $^\circ\text{C}$**

| Substituent                | $\sigma$     | N-H Chemical shift /ppm |
|----------------------------|--------------|-------------------------|
| <i>p</i> -Nme <sub>2</sub> | -0.83        | 4.41                    |
| <i>p</i> -OH               | -0.37        | 4.37                    |
| <i>p</i> -OMe              | -0.27        | 4.58                    |
| <i>p</i> -Me               | -0.17        | 4.77                    |
| <i>m</i> -Me               | -0.07        | 4.91                    |
| <b><i>p</i>-OPh</b>        | <b>-0.03</b> | <b>4.96</b>             |
| H                          | 0            | 4.99                    |
| <i>m</i> -OMe              | 0.12         | 5.04                    |
| <i>p</i> -Cl               | 0.23         | 5.10                    |
| <i>m</i> -Cl               | 0.37         | 5.39                    |
| <i>m</i> -CN               | 0.56         | 5.61                    |
| <i>p</i> -CN               | 0.88         | 6.15                    |
| <i>m</i> -NO <sub>2</sub>  | 0.71         | 5.83                    |
| <i>p</i> -NO <sub>2</sub>  | 1.24         | 6.74                    |
| <i>p</i> -Ac               | 0.38         | 5.34                    |
| <i>m</i> -Ac               | 0.50         | 6.04                    |



**Figure 2-4 Correlation plot between and N-H Proton chemical shifts of the substituent of aniline.**



参考文献<sup>5-8</sup>に従い、同じ溶媒、濃度、温度でアニリン *p*-OPh 置換体の <sup>1</sup>H NMR 測定を行った。その結果、化学シフト値は 4.96ppm となり、この値を Table 2-7、Figure 2-4 にいれるとやはり、アニリン *p*-OPh 置換体の Hammett 定数は当初使用していた -0.32 ではなく、-0.03 が適当ではないかと考えられた。

## 2-6-2 発色強度・pKa の測定結果

Hammett 定数の値は § 2-6-1 の測定結果を用いて、スルホニルウレア化合物に関して発色強度を測定した。なお、§ 2-6-2 の発色強度測定の際の測定条件は、各スルホニルウレア顕色剤を  $4.0 \times 10^{-5}$  mol と S-205 を  $2.0 \times 10^{-5}$  mol 入れ、アセトニトリルで満たし、吸光度を測定した。リファレンスにはアセトニトリルを用いた。そのため § 2-6-3、§ 2-6-4 で検討した場合は溶媒や測定濃度が異なるために発色強度の値が異なっている。また、置換基に関しては NMe<sub>2</sub> まで拡大し検討を行なったが、 $\alpha_2^H$  の検討の際には NMe<sub>2</sub> 置換基化合物に関しては検討を行なわなかった。その理由としては、NMe<sub>2</sub> 置換基化合物は化合物自体が白色粉末ではなく、黒色粉末であるため非常に様々な評価、特に発色強度測定の際に影響が現れてしまい、ほかの置換基化合物と均一な評価が難しいと判断したためである。ただし、NMe<sub>2</sub> 置換基化合物に関しては X 線結晶構造解析なども行ない基礎データの収集ができたため、章末の実験項に詳細を記述する。

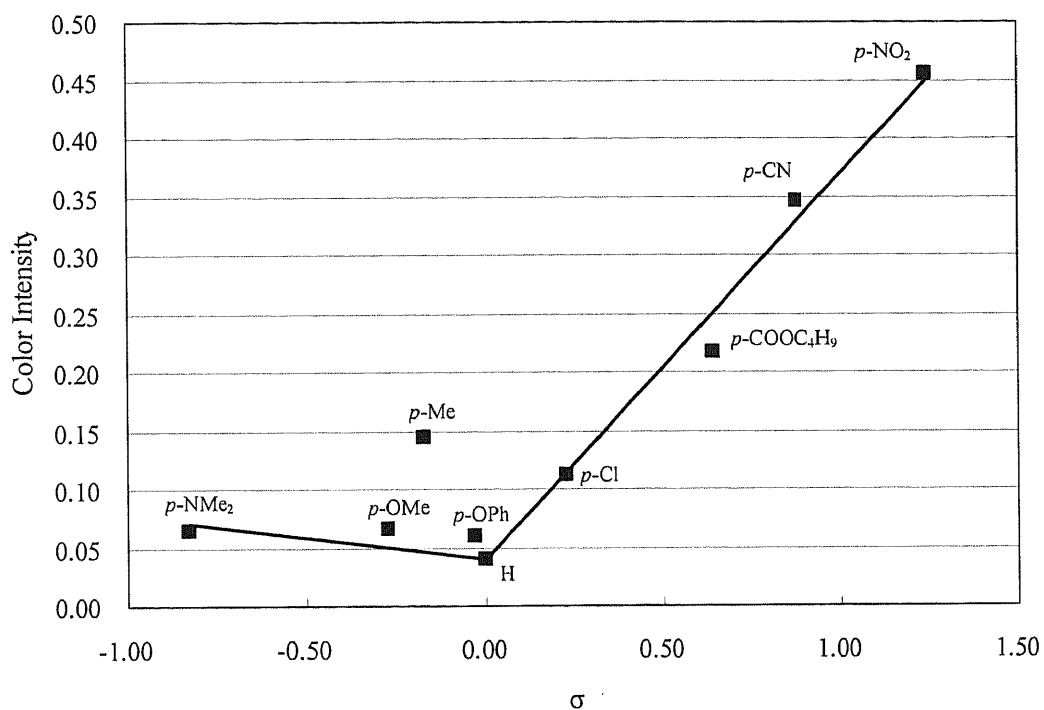
各顕色剤の発色強度などの測定結果は Table 2-8 に示した通りである。

また、Hammett の  $\sigma$  値と発色強度との関係に関して Figure 2-5 に示す。

更に、pKa に関しては SO<sub>2</sub> 側の窒素上プロトンの pKa を測定した。

**Table 2-8 Color Intensity (A<sub>S-205+Color Developer</sub>) of the Sulfonylurea**

| Substituent                                | $\sigma$ | pK a | Color Intensity |
|--|----------|------|-----------------|
| <i>p</i> -NMe <sub>2</sub>                 | -0.83    | 5.19 | 0.064           |
| <i>p</i> -OMe                              | -0.27    | 4.84 | 0.066           |
| <i>p</i> -Me                               | -0.17    | 4.70 | 0.145           |
| <i>p</i> -OPh                              | -0.03    | 4.87 | 0.060           |
| H  | 0        | 4.69 | 0.041           |
| <i>p</i> -Cl                               | 0.23     | 4.53 | 0.112           |
| <i>p</i> -COOC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> | 0.45     | 4.34 | 0.217           |
| <i>p</i> -CN                               | 0.66     | 4.28 | 0.346           |
| <i>p</i> -NO <sub>2</sub>                  | 0.78     | 4.16 | 0.456           |



**Figure 2-5 Correlation plot between and Color Intensity (A<sub>S-205+Color Developer</sub>) of the Sulfonylurea.**

しかし、これらの評価法においては残念ながら一定の相関関係などを確認することができず、スルホニルウレア顕色剤を使用した感熱紙の高発色性、高保存性に関わる因子などを決定する要因にはならなかった。

### 2-6-3 IR 測定結果と発色強度の関係

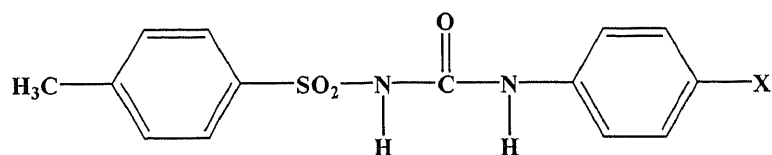
そこで、スルホニルウレア顕色剤の IR 波数と発色強度の関係に関して調査を行なった。

なお § 2-6-3 における発色強度は前セクションで測定した発色強度を基本形である H を 1 となるように換算しなおした値を表示している。

溶液法(測定溶媒; CCl<sub>4</sub>、測定濃度 4.0 × 10<sup>-3</sup>M)における IR 測定結果は Table 2-9、Table 2-10 にそれぞれ示した。

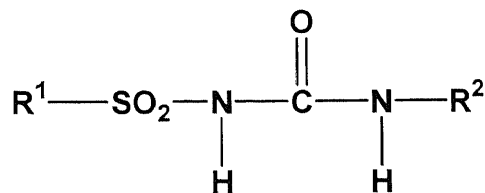
また、KBr 錠剤法による測定結果は Table 2-11、Table 2-12 にそれぞれ示した。

Table 2-9 IR wavenumber of the Sulfonylurea in CCl<sub>4</sub> solution



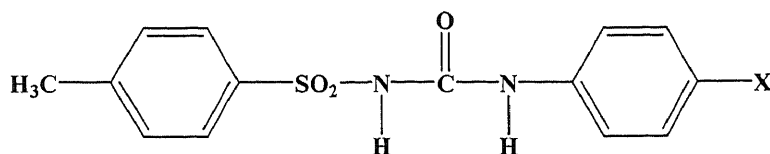
| Compound | Substituent                                | N-H <sub>(SO<sub>2</sub> side)</sub> / cm <sup>-1</sup> | N-H <sub>(CO side)</sub> / cm <sup>-1</sup> | C=O / cm <sup>-1</sup> | A <sub>S-205+Color Developer</sub> |
|----------|--|---|---|------------------------|------------------------------------|
| 0        | <i>p</i> -NMe <sub>2</sub>                 | 3268  | 3375  | 1725                   | 1.59                               |
| 1        | <i>p</i> -OMe                              | 3269  | 3374  | 1727                   | 1.62                               |
| 2        | <i>p</i> -Me                               | 3370  | 3370  | 1731                   | 3.58                               |
| 3        | <i>p</i> -OPh                              | 3283  | 3368  | 1728                   | 1.48                               |
| 4        | H  | 3301  | 3372  | 1731                   | 1.00                               |
| 5        | <i>p</i> -Cl                               | 3263  | 3365  | 1730                   | 2.76                               |
| 6        | <i>p</i> -COOC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> | 3261  | 3355  | 1720                   | 5.34                               |
| 7        | <i>p</i> -CN                               | 3305  | 3343  | 1729                   | 8.55                               |
| 8        | <i>p</i> -NO <sub>2</sub>                  | 3229  | 3322  | 1705                   | 11.26                              |

Table 2-10 IR wavenumber of the Sulfonylurea in CCl<sub>4</sub> solution



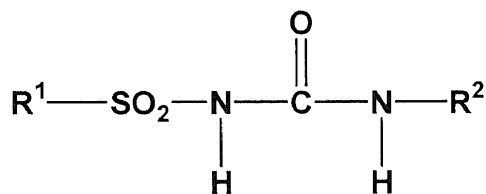
| Compounds | R <sup>1</sup>    | R <sup>2</sup>                                   | N-H <sub>(SO<sub>2</sub> side)</sub> / cm <sup>-1</sup> | N-H <sub>(CO side)</sub> / cm <sup>-1</sup> | C=O / cm <sup>-1</sup> | A <sub>S-205+Color Developer</sub> |
|-----------|-------------------|--|---|---|------------------------|------------------------------------|
| 9         |                   |  | 3315  | 3335  | 1702                   | 0.08                               |
| 13        | CH <sub>3</sub> - | -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> | 3421  | 3450  | 1716                   | 0.01                               |

Table 2-11 IR wavenumber of the Sulfonylurea in KBr disk



| Compound | Substituent                                | N-H <sub>(SO<sub>2</sub> side)</sub> / cm <sup>-1</sup> | N-H <sub>(CO side)</sub> / cm <sup>-1</sup> | C=O / cm <sup>-1</sup> | A <sub>S-205+Color Developer</sub> |
|----------|--|---|---|------------------------|------------------------------------|
| 0        | <i>p</i> -NMe <sub>2</sub>                 | 3216  | 3269  | 1678                   | 1.59                               |
| 1        | <i>p</i> -OMe                              | 3341  | 3341  | 1692                   | 1.62                               |
| 2        | <i>p</i> -Me                               | 3286  | 3286  | 1681                   | 3.58                               |
| 3        | <i>p</i> -OPh                              | 3265  | 3339  | 1685                   | 1.48                               |
| 4        | H  | 3218  | 3318  | 1685                   | 1.00                               |
| 5        | <i>p</i> -Cl                               | 3267  | 3362  | 1711                   | 2.76                               |
| 6        | <i>p</i> -COOC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> | 3289  | 3363  | 1693                   | 5.34                               |
| 7        | <i>p</i> -CN                               | 3183  | 3346  | 1685                   | 8.55                               |
| 8        | <i>p</i> -NO <sub>2</sub>                  | 3229  | 3321  | 1700                   | 11.26                              |

Table 2-12 IR wavenumber of the Sulfonylurea in KBr disk



| Compounds | R <sup>1</sup>    | R <sup>2</sup>                                   | N-H <sub>(SO<sub>2</sub> side)</sub> / cm <sup>-1</sup> | N-H <sub>(CO side)</sub> / cm <sup>-1</sup> | C=O / cm <sup>-1</sup> | A <sub>S-205+Color Developer</sub> |
|-----------|-------------------|--|---|---|------------------------|------------------------------------|
| 9         |                   |  | 3319  | 3319  | 1661                   | 0.08                               |
| 13        | CH <sub>3</sub> - | -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> | 3334  | 3334  | 1658                   | 0.01                               |

なお、IR 測定に関してはスルホニルウレア基の 2 つの N-H の吸収ピークとして最高 4 本のピークが確認され、C=O の波数に関しては 2 本のピークが確認された。

これらの結果を見てみると、スルホニルウレア基の二つの N-H 波数、C=O の波数は、Hammett 定数や、発色強度と相関があるとは言い難い。

しかし、スルホニルウレア基の両端がフェニル基のスルホニルウレア化合物と、スルホニルウレア基の両端、または片側がアルキル鎖のスルホニルウレア化合物との各測定値を比較してみると、溶液法においても、KBr 錠剤法においてもスルホニルウレア基の 2 つの N-H の測定値は全体的にフェニル基がついた化合物のほうが低波数を示し、カルボニル基に関しては高波数を示す傾向が確認された。

また、電子求引性の強い置換基が付いた化合物の IR 波数は、他の置換基化合物とは少し異なった低波数シフトをしている。これは、電子求引性の強い置換基が付いたスルホニルウレア化合物は、分子間力が非常に強い為このような測定結果になったと考えられる。

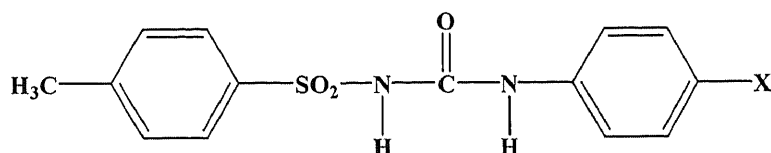
以上のことより、スルホニルウレア基の両端にフェニル基がついたスルホニルウレア化合物の 2 つの N-H が、アルキル鎖のついたスルホニルウレア化合物の 2 つの N-H よりも酸性度が高いと考えられ、そのために水素結合ドナー能力が高くなっていると考えられる。

#### 2-6-4 <sup>1</sup>H NMR 測定結果と発色強度の関係

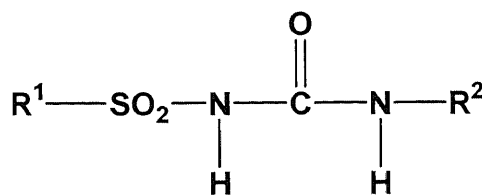
そこで、スルホニルウレア顕色剤の二つの N-H の <sup>1</sup>H NMR 化学シフト値と発色強度の関係に関して調査を行った。なお § 2-6-4 における発色強度は § 2-6-3 と同様、§ 2-6-3 以前のセクションで測定した発色強度を基本形である H を 1 となるように換算した値を表示している。

<sup>1</sup>H NMR 化学シフト値測定結果は Table 2-13、Table 2-14 に示したとおりである。

**Table 2-13 <sup>1</sup>H NMR Chemical Shifts (δ) of the Sulfonylurea N-H Proton in CD<sub>3</sub>CN at 30 °C**



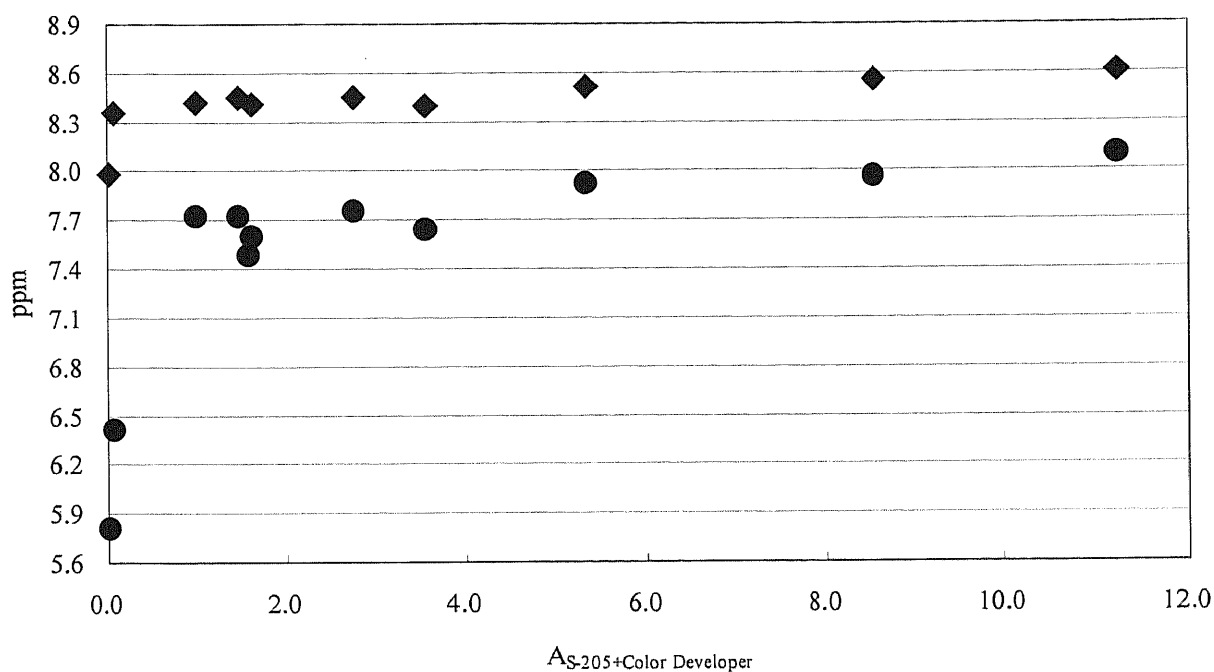
| Compounds | X  | N-H (SO <sub>2</sub> side) / ppm | N-H (COside) / ppm | pK <sub>a</sub> | A <sub>S-205+Color Developer</sub> |
|-----------|--|----------------------------------|--------------------|-----------------|------------------------------------|
| 0         | <i>p</i> -NMe <sub>2</sub>                 | —                                | 7.48               | 5.19            | 1.59                               |
| 1         | <i>p</i> -OMe                              | 8.41                             | 7.60               | 4.84            | 1.62                               |
| 2         | <i>p</i> -Me                               | 8.40                             | 7.64               | 4.70            | 3.58                               |
| 3         | <i>p</i> -OPh                              | 8.45                             | 7.72               | 4.87            | 1.48                               |
| 4         | H  | 8.42                             | 7.72               | 4.69            | 1.00                               |
| 5         | <i>p</i> -Cl                               | 8.45                             | 7.75               | 4.53            | 2.76                               |
| 6         | <i>p</i> -COOC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> | 8.52                             | 7.92               | 4.34            | 5.34                               |
| 7         | <i>p</i> -CN                               | 8.56                             | 7.96               | 4.28            | 8.55                               |
| 8         | <i>p</i> -NO <sub>2</sub>                  | 8.61                             | 8.10               | 4.16            | 11.26                              |



**Figure 2-6 Alkylsulfonylurea developers.**

**Table 2-14 <sup>1</sup>H NMR Chemical Shifts (δ) of the Sulfonylurea N-H Proton in CD<sub>3</sub>CN at 30 °C**

| Compounds | R <sup>1</sup>    | R <sup>2</sup>                                   | N-H (SO <sub>2</sub> side) | N-H (COside) | pK <sub>a</sub> | A <sub>S-205+Color Developer</sub> |
|-----------|-------------------|--|----------------------------|--------------|-----------------|------------------------------------|
| 9         | H <sub>3</sub> C- | -H <sub>2</sub> C-                               | 8.36                       | 6.41         | 5.23            | 0.08                               |
| 13        | CH <sub>3</sub> - | -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> | 7.97                       | 5.81         | —               | 0.01                               |



**Figure 2-7 Correlation plot between Color Intensity and N-H Proton ◆ (SO<sub>2</sub> side), ● (CO side), chemical shifts of the sulfonylurea molecules.**

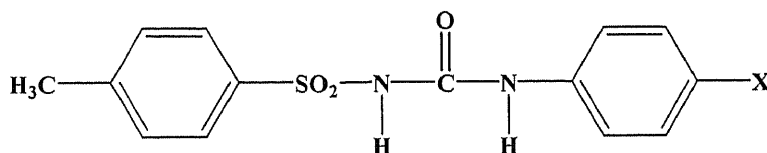
これらの測定結果より、Figure 2-7 に各スルホニルウレア顕色剤の発色複合体の発色強度と、スルホニルウレア顕色剤の2つのN-Hの<sup>1</sup>H NMR 化学シフト値との関係に関して示した。その結果発色強度とスルホニルウレア顕色剤の2つのN-Hの<sup>1</sup>H NMR 化学シフト値との間にはある程度の傾向は観察されたが、相関関係に関しては確認することが困難であった。

### 2-6-5 $^1\text{H}$ NMR 測定結果と $\alpha_2^{\text{H}}$ の関係

§ 2-6-1~§ 2-6-4 にかけてさまざまな観点からスルホニルウレア顕色剤に関して検討してきたが、明確な相関関係などを確認することができなかった。そこで今回新たに検討したパラメータである  $\alpha_2^{\text{H}}$  の値とスルホニルウレア顕色剤の2つのN-Hの $^1\text{H}$  NMR 化学シフト値との間の関係に関して調査・検討を行った。なお、スルホニルウレア顕色剤の2つのN-Hの $^1\text{H}$  NMR 化学シフト値に関する考察についても本セクションで行った。

各 Arylsulfonylurea 顕色剤の  $\alpha_2^{\text{H}}$  の値とスルホニルウレア顕色剤の2つのN-Hの $^1\text{H}$  NMR 化学シフト値に関しては Table 2-15 に示し、各 Alkylsulfonylurea 顕色剤の  $\alpha_2^{\text{H}}$  の値とスルホニルウレア顕色剤の2つのN-Hの $^1\text{H}$  NMR 化学シフト値に関しては Table 2-16 に示した。

Table 2-15  $^1\text{H}$  NMR Chemical Shifts ( $\delta$ ) of the Sulfonylurea N-H Proton in  $\text{CD}_3\text{CN}$  at 30 °C



| Compounds | Substituent               | $\alpha_2^{\text{H}}$ | N-H ( $\text{SO}_2$ side) / ppm | N-H ( $\text{CO}$ side) / ppm |
|-----------|---------------------------|-----------------------|---------------------------------|-------------------------------|
| 1         | OMe                       | 0.896                 | 8.41                            | 7.60                          |
| 2         | Me                        | 0.899                 | 8.40                            | 7.64                          |
| 3         | OPh                       | 0.941                 | 8.45                            | 7.72                          |
| 4         | H                         | 0.917                 | 8.42                            | 7.72                          |
| 5         | Cl                        | 0.963                 | 8.45                            | 7.75                          |
| 6         | $\text{COOC}_4\text{H}_9$ | 1.000                 | 8.52                            | 7.92                          |
| 7         | CN                        | 1.052                 | 8.56                            | 7.96                          |
| 8         | $\text{NO}_2$             | 1.089                 | 8.61                            | 8.10                          |

まず Arylsulfonylurea 測定結果(Table 2-15)に関して検討する。なお、N-H プロトンの化学シフト値に関しては、構造的に  $\text{SO}_2$  という強い電子求引基に近いN-Hプロトンのピークを低磁場側（以降  $\text{SO}_2$  側と略する）、フェニル基に近いN-Hプロトンのピークを高磁場側（以降  $\text{CO}$  側と略する）として同定をおこなった。

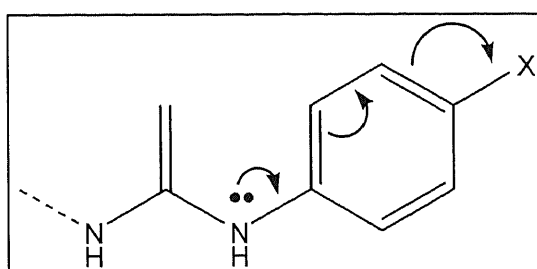


置換基 X に CN や、NO<sub>2</sub> などの電子求引性が非常に大きい置換基が付いたスルホニルウレア化合物の 2 つの N-H の化学シフト値が大きく低磁場シフトしている。

特に、CO 側の N-H が顕著な影響を受けており、このことより、置換基に近い側の N-H は直接置換基効果の影響を受けていると考えられる。

同様に、 $\alpha_2^H$  は、置換基 X に電子求引性が大きい置換基が付いたスルホニルウレア化合物が非常に強くなっている。

このことは、置換基 X に電子求引基が付くと **Figure 2-8** に示すような電子の移動が起こると考えられる為に H<sup>+</sup> が解離しやすくなって酸性度が高くなり、水素結合ドナーとしての能力が高くなる為であると考えられる。



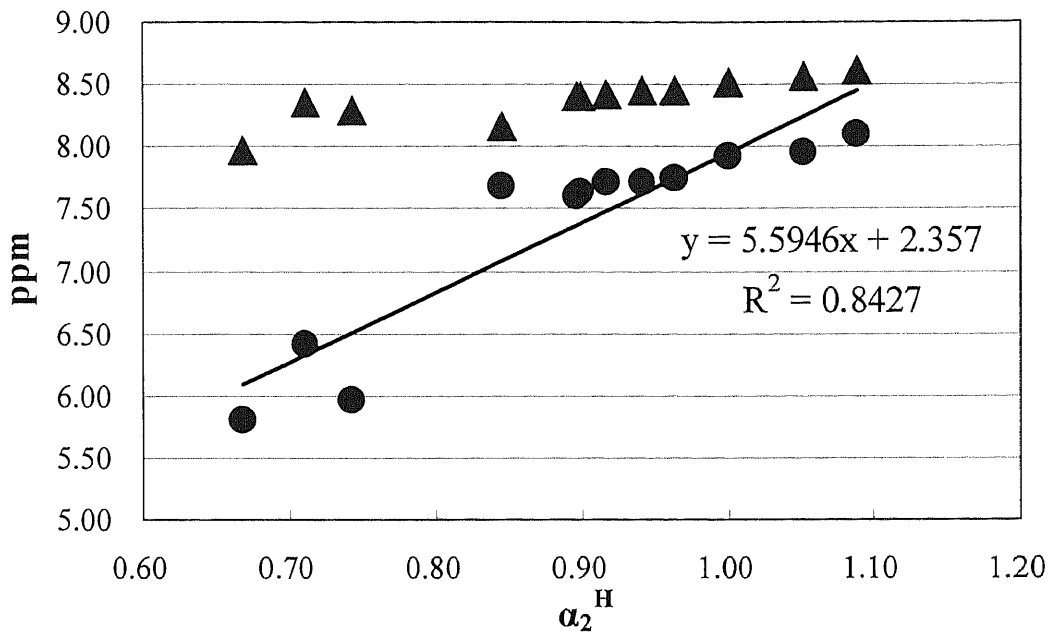
**Figure 2-8** Electron transfer process.

**Table 2-16** <sup>1</sup>H NMR Chemical Shifts ( $\delta$ ) of the Sulfonylurea N-H Proton in CD<sub>3</sub>CN at 30 °C

$$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}^1-\text{SO}_2-\text{N}-\text{C}-\text{N}-\text{R}^2 \\ | \quad \quad | \\ \text{H} \quad \quad \text{H} \end{array}$$

| Compounds | R <sup>1</sup>    | R <sup>2</sup>                                   | $\alpha_2^H$ | N-H (SO <sub>2</sub> side) / ppm | N-H (CO side) / ppm |
|-----------|-------------------|--|--------------|----------------------------------|---------------------|
| 9         | H <sub>3</sub> C- | -H <sub>2</sub> C-                               | 0.711        | 8.36                             | 6.41                |
| 10        | H <sub>3</sub> C- | -N(CH <sub>3</sub> )-                            | 0.684        | 7.70~8.20                        | -                   |
| 11        | H <sub>3</sub> C- | -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> | 0.742        | 8.30                             | 5.97                |
| 12        | CH <sub>3</sub> - | -  | 0.845        | 8.17                             | 7.68                |
| 13        | CH <sub>3</sub> - | -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> | 0.669        | 7.97                             | 5.81                |

次に **Table 2-16** に示したように、スルホニルウレア基の両端に様々なアルキル基をつけた Alkylsulfonylurea を合成し、測定を行なった。全体的に、スルホニルウレア化合物の 2 つの N-H の化学シフト値は高磁場シフトしており、 $\alpha_2^H$  の値が小さく、発色強度の強いものはほとんど確認されなかった。特に、本研究において基準となっている **Table 2-15** に示した置換基 H のスルホニルウレア化合物の化学シフト値などと比較してみると、R<sup>2</sup> がベンジルといったフェニル基との間にアルキル鎖が入るだけで、CO 側の N-H の化学シフト値は大きく高磁場シフトしている。さらに、フェニル基ではなくアルキル鎖になった場合にはさらに高磁場シフトの傾向がられる。また、SO<sub>2</sub> 側に関しても同様の傾向が見られる。しかし、顕著に傾向が表れているのは CO 側の N-H の化学シフト値なので、CO 側のフェニル基がスルホニルウレアの構造的に非常に重要な働きをしているのではないかと考えられる。



**Figure 2-9 Correlation plot between  $\alpha_2^H$  and N-H Proton ▲ (SO<sub>2</sub> side)、● (CO side) chemical shifts of the sulfonylurea molecules.**

これらの<sup>1</sup>H NMR 測定結果を十分に踏まえた上で、Figure 2-9 に  $\alpha_2^H$  とスルホニルウレア 顕色剤の 2 つの N-H の<sup>1</sup>H NMR 測定結果の関係に関して示した。その結果  $\alpha_2^H$  とスルホニルウレア 顕色剤の 2 つの N-H の<sup>1</sup>H NMR 化学シフト値との間には § 2-6-1 ~ § 2-6-4 まででは見られなかった相関関係が確認された。特に CO 側の N-H に関して相関関係が確認された。

この結果は、 $\alpha_2^H$  が大きい顕色剤=水素結合ドナー能力が大きくなると考えられ、 $\alpha_2^H$  が大きい顕色剤を使用した感熱紙ほど発色強度が大きくなることを示していると考えられる。







## 2-7 HPLC 測定結果と $\alpha_2^H$ の関係

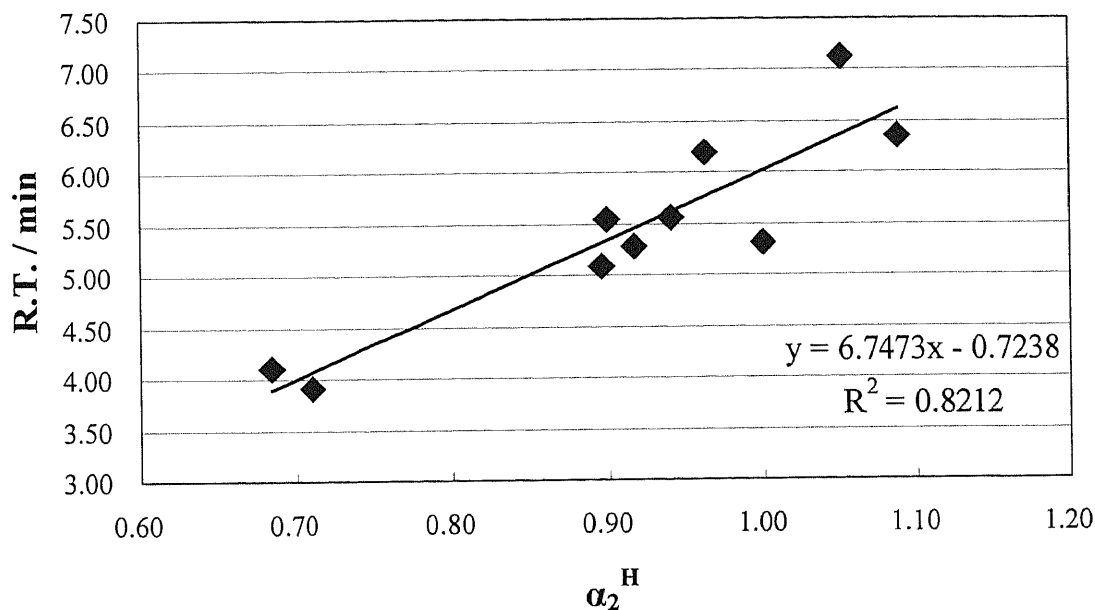
NMR の測定値などから予想される水素結合能力を確認する為に HPLC を使用し、順相シリカカラム保持時間の差による各スルホニルウレア 顕色剤に対する水素結合能の差を確認した。

Table 2-17 The HPLC Retention Times (R.T.) to Silica Column with CH<sub>3</sub>CN as an eluent.

| Compounds | Substituent                      | $\alpha_2^H$ | R.T. / min |
|-----------|----------------------------------|--------------|------------|
| 1         | OMe                              | 0.896        | 5.100      |
| 2         | Me                               | 0.899        | 5.542      |
| 3         | OPh                              | 0.941        | 5.565      |
| 4         | H                                | 0.917        | 5.279      |
| 5         | Cl                               | 0.963        | 6.200      |
| 6         | COOC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> | 1.000        | 5.321      |
| 7         | CN                               | 1.052        | 7.137      |
| 8         | NO <sub>2</sub>                  | 1.089        | 6.351      |

Table 2-18 The HPLC Retention Times (R.T.) to Silica Column with CH<sub>3</sub>CN as an eluent.

| Compounds | R <sup>1</sup>  | R <sup>2</sup>  | $\alpha_2^H$ | R.T. / min |
|-----------|---|---|--------------|------------|
| 9         | H <sub>3</sub> C-  | -H <sub>2</sub> C-     | 0.711        | 3.906      |
| 10        | H <sub>3</sub> C-  | -N(CH <sub>3</sub> )-  | 0.684        | 4.112      |
| 11        | H <sub>3</sub> C-  | -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>  | 0.742        | -          |
| 12        | CH <sub>3</sub> <sup>-</sup>  | -  -CH <sub>3</sub>    | 0.845        | -          |
| 13        | CH <sub>3</sub> <sup>-</sup>  | -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>  | 0.669        | -          |



**Figure 2-10 Correlation plot between  $\alpha_2^H$  and HPLC retention time of sulfonylurea molecules for silica column with  $\text{CH}_3\text{CN}$  as an eluent.**

検討対象とした全てのスルホニルウレア化合物についての順相シリカカラム保持時間と  $\alpha_2^H$  との関係に関して **Table 2-17, Table 2-18, Figure 2-10** に示した。**Figure 2-10** より、順相シリカカラム保持時間が長いスルホニルウレア化合物ほど  $\alpha_2^H$  が大きいという一定の傾向が見られた。言い換えればこの結果は、水素結合能力が高いスルホニルウレア化合物ほど、高発色を示すと考えられ、この結果は、NMR の結果の裏づけになっていると考えられる。

## 2-8 $\alpha_2^H$ の HOMO-LUMO による計算機化学的検討

前章までにおいて新たな水素結合ドナーパラメータ  $\alpha_2^H$  の値を利用して、各種スルホニルウレア顔色剤の分光学的測定結果などとの相関関係を調査・検討した。

その結果、Alkylsulfonylurea の  $\alpha_2^H$  の値は、Arylsulfonylurea の  $\alpha_2^H$  の値に比べて全体的に小さい値になることが確認された。この原因に関して HOMO-LUMO エネルギーの観点から計算機化学的検討を行なった。

その原因の一つの要因としては、Alkylsulfonylurea は Arylsulfonylurea に比べてスルホニルウレア基付近における  $\pi$  電子の非局在化の範囲が小さいために LUMO エネルギーレベルがより高くなってしまうためであると考えられる。

スルホニルウレア顔色剤の LUMO エネルギーレベルが増加することによって、スルホニルウレア顔色剤が、ロイコ染料 S-205 のカルボキシラートアニオン部位と水素結合を形成することにより得られる安定化エネルギーが減少してしまう。

この安定化エネルギーは Equation 2-2 によりおおよそ見積もることが可能である。<sup>9</sup>

$$\Delta E = - \frac{Q(\text{HB}_{\text{donor}}) Q(\text{HB}_{\text{acceptor}})}{\epsilon R} + \frac{2(c(\text{HB}_{\text{acceptor}}) c(\text{HB}_{\text{donor}})\beta)^2}{E_{\text{HOMO}}(\text{HB}_{\text{acceptor}}) - E_{\text{LUMO}}(\text{HB}_{\text{donor}})} \quad (2-2)$$

Equation 2-2 において、

$Q(\text{HB}_{\text{donor}})$ ,  $Q(\text{HB}_{\text{acceptor}})$  ; HB (水素結合) ドナーと HB (水素結合) アクセプター原子それぞれの電子電荷。

$R$  ; HB (水素結合) ドナーと HB (水素結合) アクセプター原子中心間の距離。

$E_{\text{HOMO}}(\text{HB}_{\text{acceptor}})$ ,  $E_{\text{LUMO}}(\text{HB}_{\text{donor}})$  ; HB (水素結合) ドナーと HB (水素結合) アクセプターそれぞれの HOMO エネルギーと LUMO エネルギー。

$\epsilon$  ; 誘電率。

$\beta$  ; 共鳴積分。

$C$  ; HOMO、LUMO においての HB (水素結合) ドナーと HB (水素結合) アクセプターに関する係数

である。

以前の研究において、Hartree Fock レベルの ab initio 計算により計算を行ない<sup>10</sup>、スルホニルウレア分子の構造最適化を行った結果、発色性の小さいスルホニルウレア顔色剤 (Alkylsulfonylurea) の LUMO エネルギーの値がより大きいものであることが確認された。

スルホニルウレア顔色剤に関する計算機化学を使用した検討に関しては、今後さらに検討が必要と考えられるが、このような計算結果が Alkylsulfonylurea と Arylsulfonylurea の  $\alpha_2^H$  の値の差を考える一つの重要な要因であると考えられる。

## 2-9 X線結晶構造解析

前任者の研究により、Figure 2-11 と Figure 2-12 に示す二つのスルホニルウレア化合物に関するX線結晶構造解析が終了している。これらのX線結晶構造を Figure 2-11-1、Figure 2-11-2、Figure 2-12-1、Figure 2-12-2 に示す。

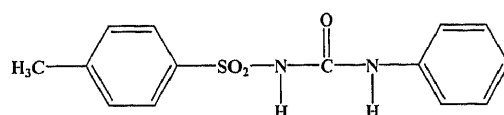


Figure 2-11 TUPH (Sulfonylurea compound 4)

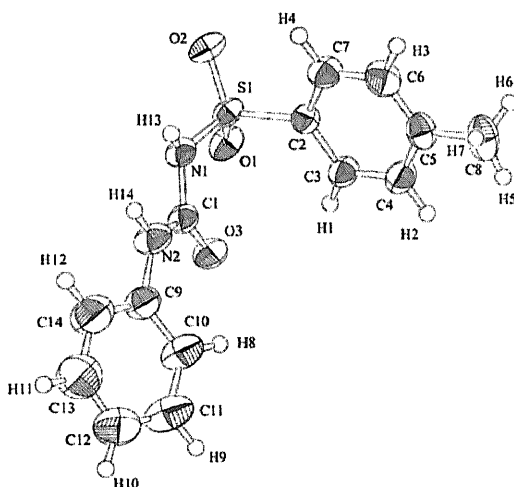


Figure 2-11-1 X-ray crystal structure (TUPH)

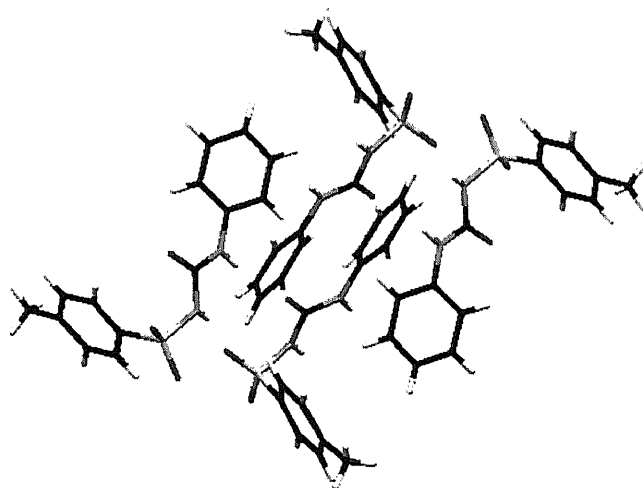


Figure 2-11-2 Unit cell crystal structure (TUPH)

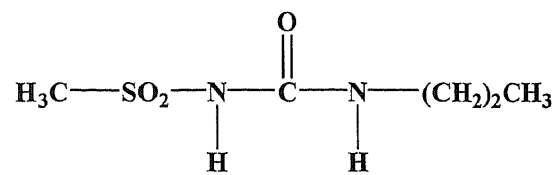


Figure 2-12 Sulfonylurea compound 13

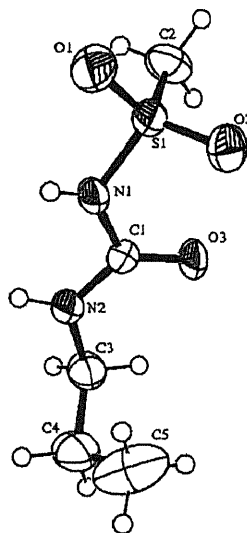


Figure 2-12-1 X-ray crystal structure (Compound 13)

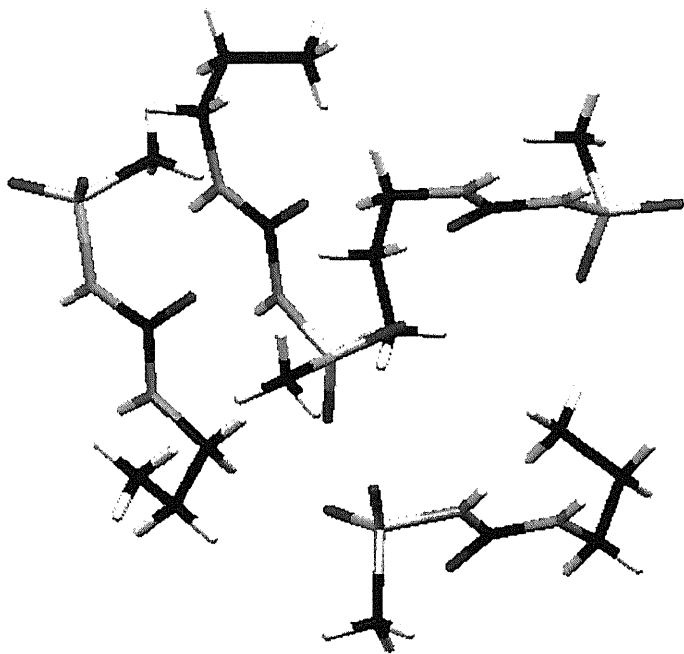


Figure 2-12-2 Unit cell crystal structure (Compound 13)



2つの化合物の X 線構造解析により判明したことは

- ① スルホニルウレア基の2つの N-H は同じ向きを向いている。
- ② ウレア基部分は平面である。

という2点である。

しかし、**Figure 2-12** に示したスルホニルウレア化合物 13 に関してはほとんど発色性がない。つまり、高発色性を示す為にはスルホニルウレア基の二つの N-H が同じ方向を向いているだけでは不十分であり、**Figure 2-11** に示した TUPH のように、二つの N-H の酸性度が同じくらい高いという条件が必要なのではないかと考えられる。

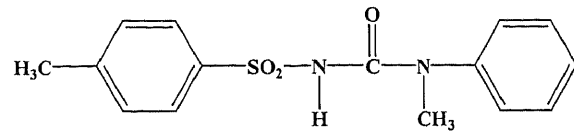


Figure 2-13 Sulfonylurea compound 10

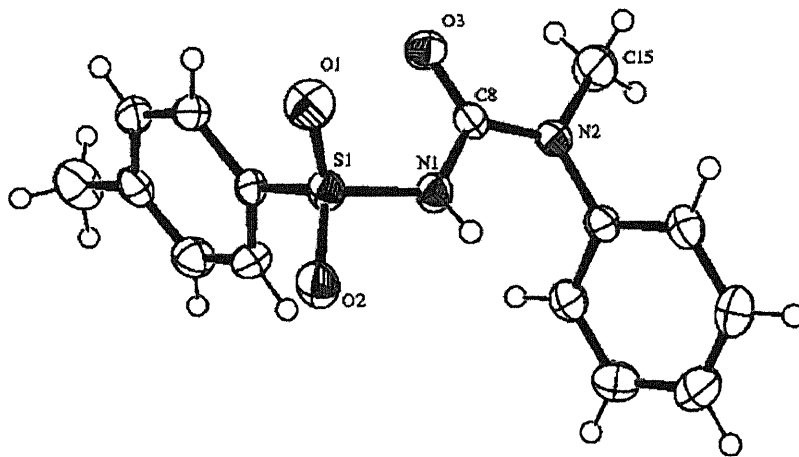


Figure 2-13-1 X-ray crystal structure (Compound 10)

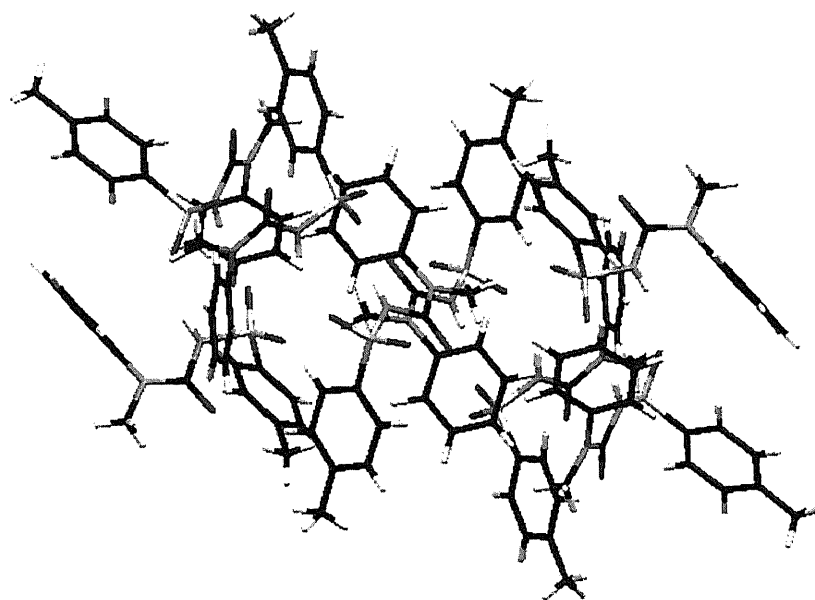


Figure 2-13-2 Unit cell crystal structure (Compound 10)

スルホニルウレア化合物 10 の X 線結晶構造を見てみると

- ① スルホニルウレア基の N-H と N-CH<sub>3</sub> は逆方向を向いている。
- ② スルホニルウレア化合物 10 はスルホニルウレア基の N-H の 1 つが、N-CH<sub>3</sub> に変化しているが、わずかに発色する。
- ③ スルホニルウレア化合物 10 の発色強度は、化合物 4 (TUPH) よりは弱い、化合物 13 よりも強い。

以上のことより、構造的には以下の 4 点が考えられる。

- ① SO<sub>2</sub> 側の N-H および、スルホニルウレア基の CO 側のフェニル基は発色に必要な部位である。
- ② CO 側の N-H は発色強度に影響を与える部位である。
- ③ 発色複合体形成時の水素結合形成部位が一箇所では不十分。
- ④ 構造的に発色にはスルホニルウレア基の両端にフェニル基が必要である。

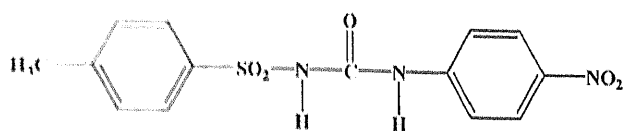


Figure 2-14 Sulfonylurea compound 8

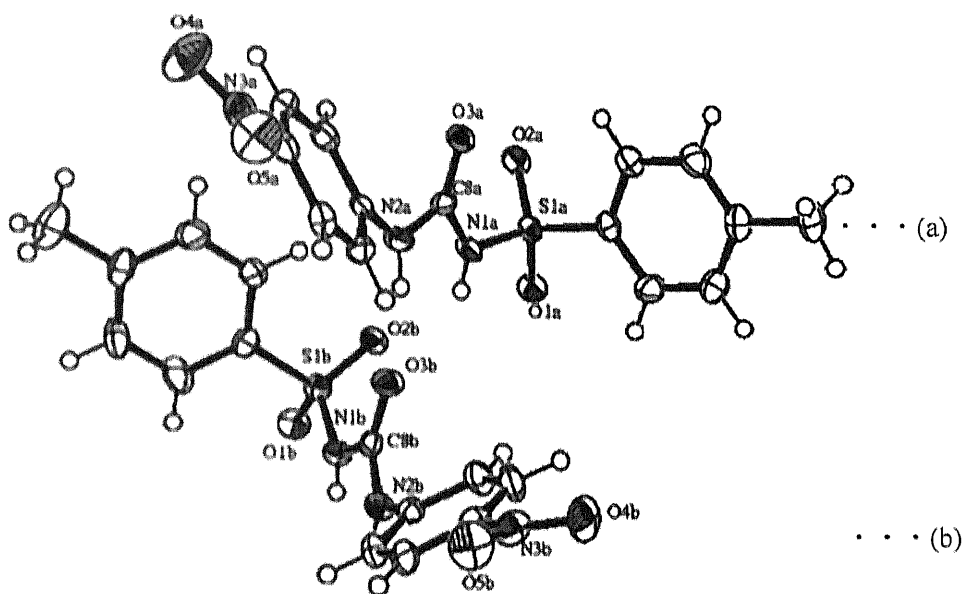


Figure 2-14-1 X-ray crystal structure (Compound 8)

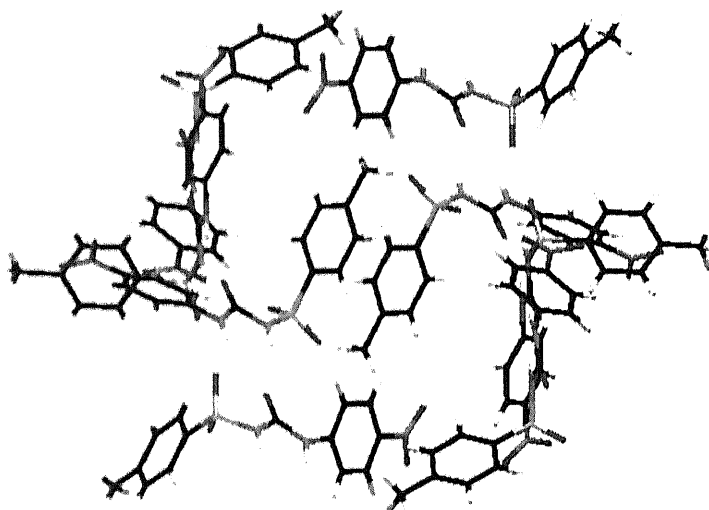


Figure 2-14-2 Unit cell crystal structure (Compound 8)

スルホニルウレア化合物 8 の X 線結晶構造を見てみると、Z 値=8 であるが、1 分子ずつ独立した分子ではなく、**Figure 2-14-1** に示したような分子の構造が異なる(a)、(b)の 2 分子が一組となっている結晶構造であった。

これは、おそらく非常に分子間の水素結合性が高かった為にこのような解析結果になったと思われるが、TUPH やスルホニルウレア化合物 13 などの単位格子中における X 線構造をよくみてみると、スルホニルウレア化合物 8 と同様に、2 分子が 1 組になった繰り返しの構造であるように見受けられた。このような構造的特徴に関しては本章の章末に考察として述べることとする。

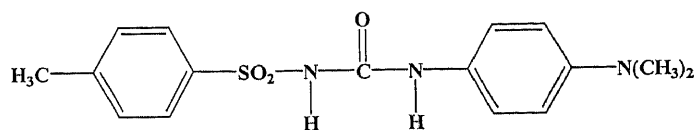


Figure 2-15 Sulfonylurea compound (X = N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)

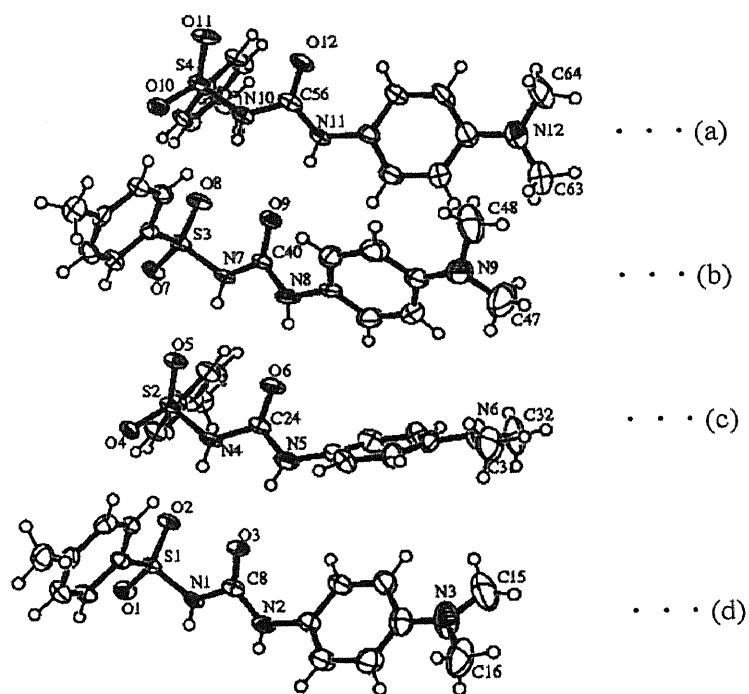


Figure 2-15-1 X-ray crystal structure

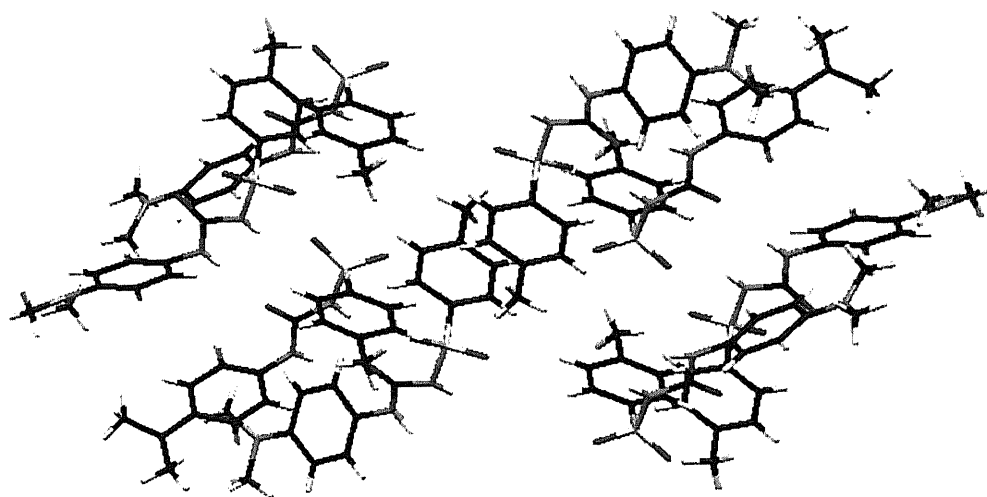


Figure 2-15-2 Unit cell crystal structure

最後に研究の当初検討を行った置換 Arylsulfonylurea 顕色剤のうち置換基  $X=N(CH_3)_2$  の X 線結晶構造解析結果を示した。この結晶構造を見てみると Figure 2-15-1 に示したような分子の構造が異なる 4 分子が一組となっており、さらに、異なる 4 分子が平面に並んでいました。また、 $N(CH_3)_2$  置換基側のベンゼン環と、ウレアとの関係を見てみると、4 分子それぞれがバラバラであり、あるものは平面に近く、あるものは平面から大きくずれており、あるものはそれらの角度の中間となっていました。このような結晶構造は、今まで測定したスルホニルウレア化合物では見られない構造である為、このような特殊な構造が、置換基  $X=N(CH_3)_2$  の置換 Arylsulfonylurea 顕色剤が種々の分光学的測定などにおいて、一連の置換基を変化させたスルホニルウレア化合物の測定値と異なる傾向を示す原因であると考えられる。

ただし、分光学的測定状態と、単結晶 X 線構造解析では、化合物の測定状態が液体と固体で異なってしまうため、様々な影響に関してはさらに検討が必要であると考えられる。

2-10 X線結晶構造解析結果を用いた分子間相互作用の  
コンピューター上における検討

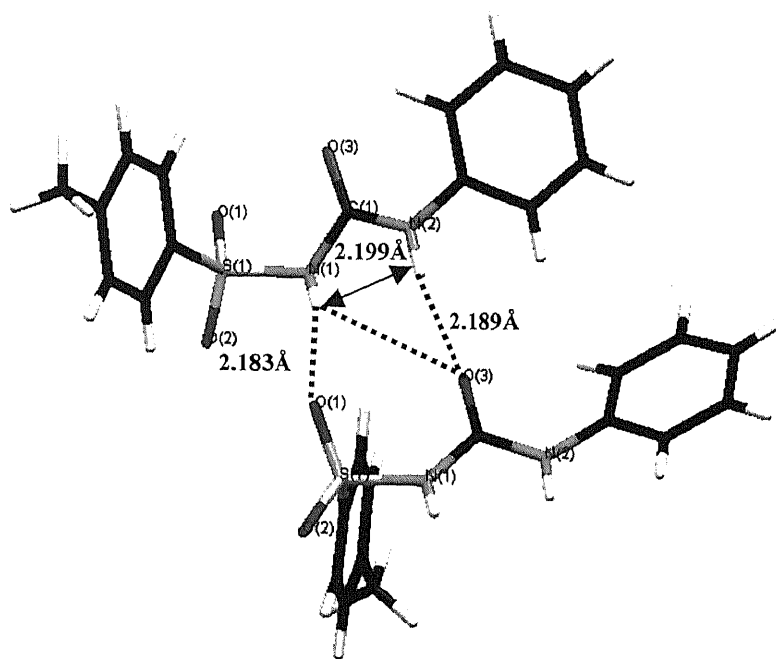


Figure 2-16 Crystal structure of the TUPH

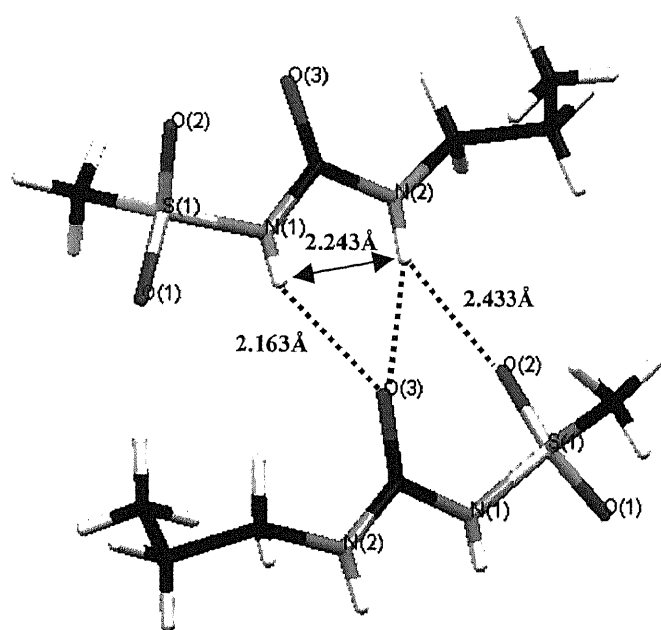


Figure 2-17 Crystal structure of the Compound 13



Figure 2-16、Figure 2-17 はそれぞれ単位格子中に含まれる構造を抜粋したものである。

これらを見ると、TUPH に関しては一方のスルホニルウレア基の N-H の H と、もう一方のカルボニル基の O との距離が 2.189 Å、さらにスルホニルウレア基の N-H の H と、もう一方の SO<sub>2</sub> の O との距離が 2.183 Å となっており、十分に分子間相互作用が可能な距離であると考えられこの結果は、過去に報告された例<sup>11</sup> と類似の結果となったが、結晶構造に関しては多少異なっていた。

同様に、スルホニルウレア化合物 13 についても一方のスルホニルウレア基の N-H の H と、もう一方のカルボニル基の O との距離が 2.163 Å、スルホニルウレア基の O との距離が 2.244 Å となっており、十分に分子間相互作用が可能な距離であると考えられる。さらにスルホニルウレア基の N-H の H と、もう一方の SO<sub>2</sub> の O との距離が 2.433 Å となっており、TUPH と同様に十分に分子間相互作用が可能であると考えられる。また、スルホニルウレア化合物 9 も分子間で相互作用していることから考えると、今回の X 線構造解析により、当研究室が提案している新しい発色反応メカニズムが構造的に可能であると考えられる。

さらに、カルボキシラートアニオンとウレアにより形成される錯体の報告例を Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC)<sup>12-14</sup> で数種類任意に選び出し、錯体の形成状況に関して調査・検討を行なった。その結果 Figure 2-18, Figure 2-19, Figure 2-20 に示したように、ウレアとカルボキシラートアニオン間で錯体が形成される際、カルボキシラートアニオンの O-O 間の距離とウレアの 2 つの N-H の H-H 間の距離は、調査したほとんどすべての錯体に関してほぼ同じ距離となることが確認された。<sup>15-18</sup>

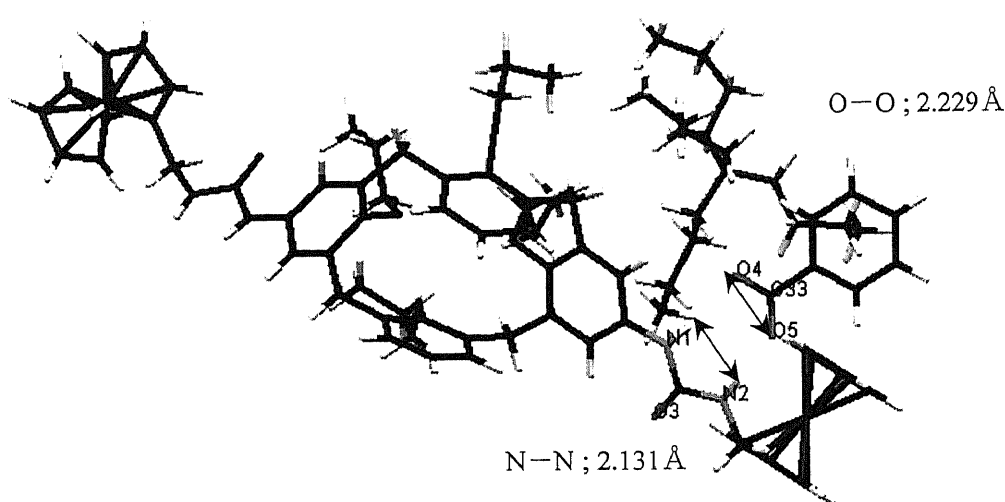


Figure 2-18 X-ray crystal structure example 1 (urea – carboxylate anion complex)

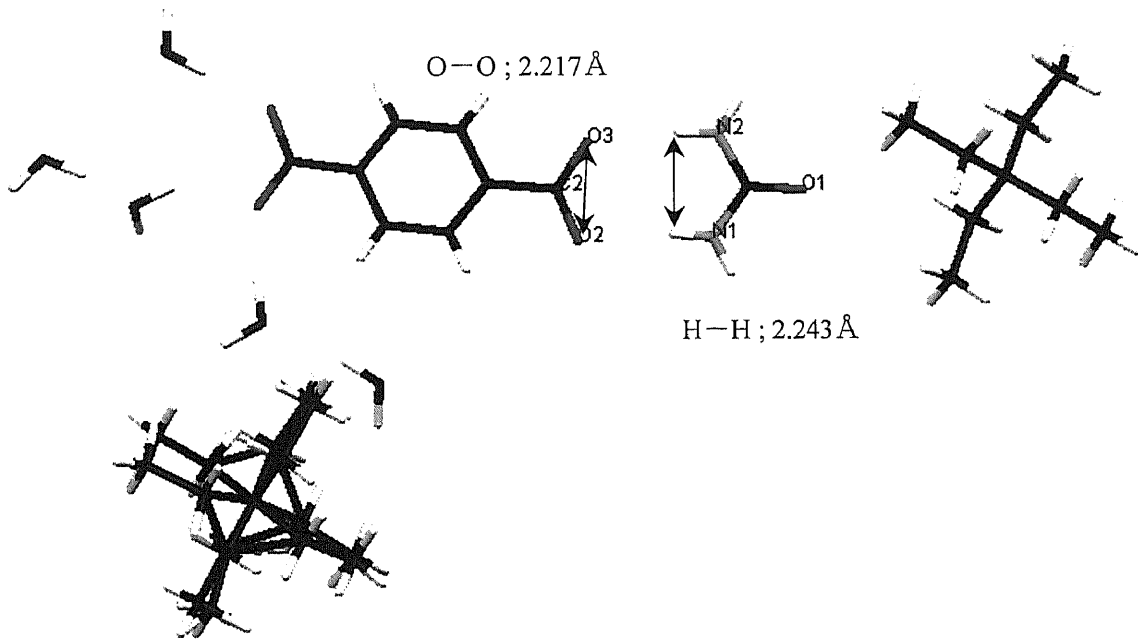


Figure 2-19 X-ray crystal structure example 2 (urea – carboxylate anion complex)

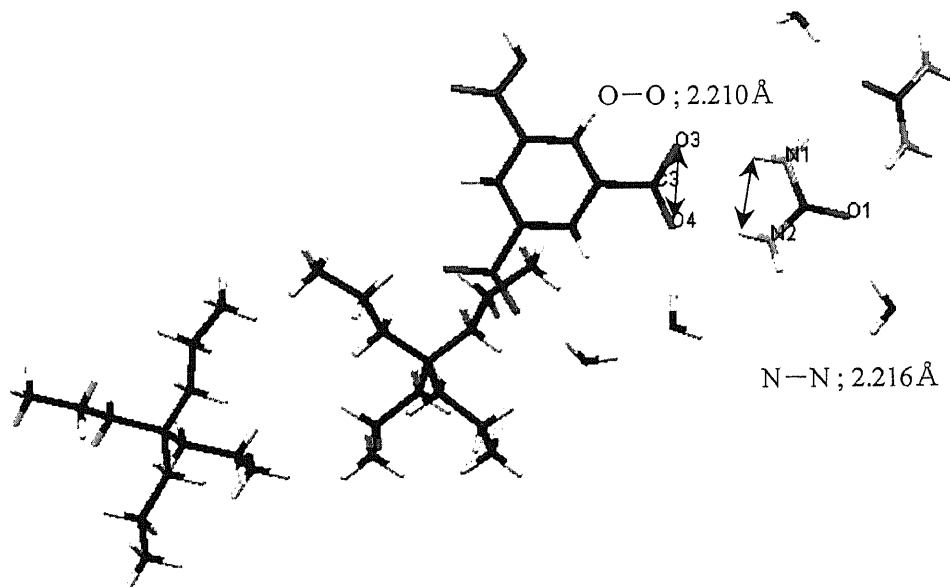
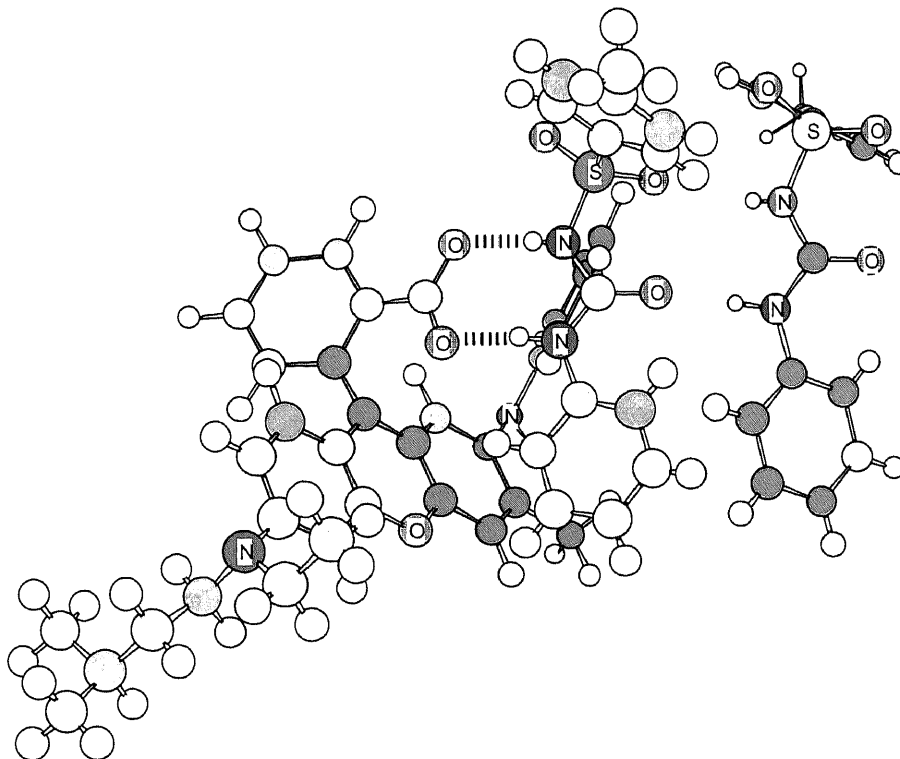
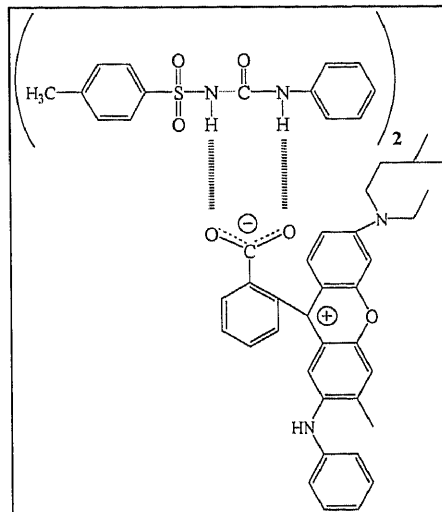


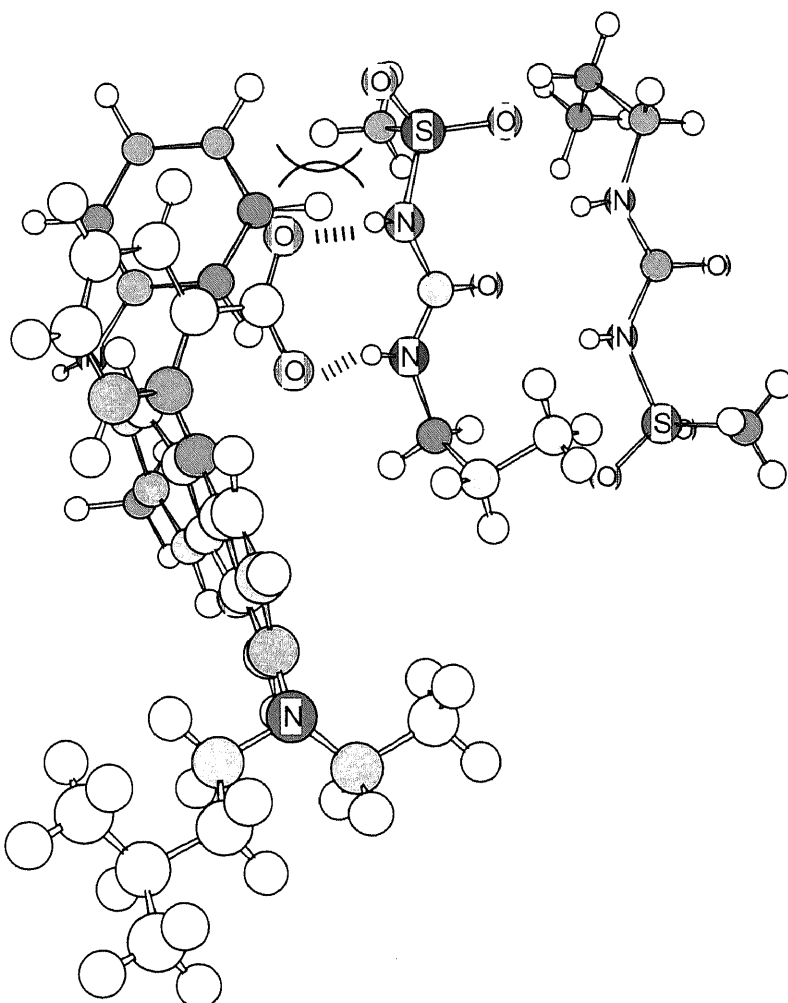
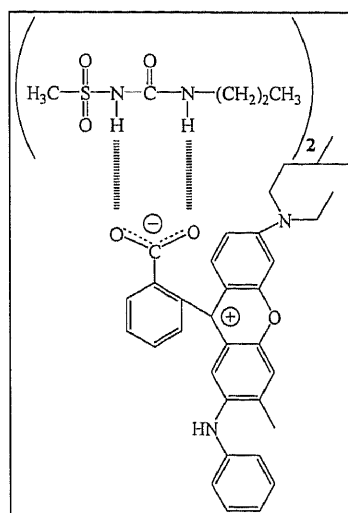
Figure 2-20 X-ray crystal structure example 3 (urea – carboxylate anion complex)

さらに、今回検討したスルホニルウレア顕色剤の X 線結晶構造解析結果において明らかになった結晶構造に関しても、スルホニルウレア基の 2 つの N-H の H-H 間の距離が約 2.2 Å 程度となっており、カルボキシラートアニオンと同様の距離となっているため、ロイコ染料のカルボキシラートアニオンと、スルホニルウレア顕色剤の 2 つの N-H 間においても分子間相互作用による錯体が十分形成されると考えられる。

また、今まではロイコ染料とスルホニルウレア顕色剤の発色複合体形成の際のそれぞれの分子割合は、不確定な割合であったが、上記に示したような考察から考えると、**Figure 2-21**に示したように、ロイコ染料分子 1 に対して、スルホニルウレア化合物 2 の割合で発色複合体を形成している可能性が高いのではないかとと思われる。



**Figure 2-21** The estimated structures of CDC on the basis of the crystal structures determined by X-Ray crystallographic experiments. In the case of A (TUPH + S-205), favorable hydrogen bond interaction is possible as shown by lines.



**Figure 2-22 The estimated structures of CDC on the basis of the crystal structures determined by X-Ray crystallographic experiments. In the case of B (Compound 13 + S-205) to avoid forming hydrogen bond.**

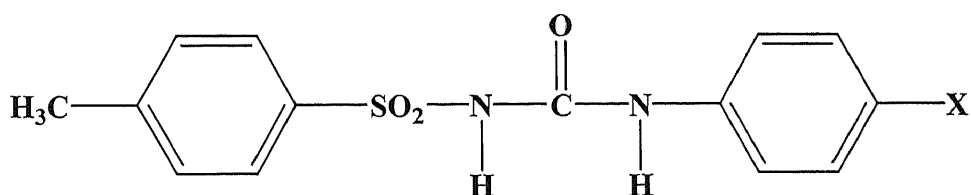
さらに、スルホニルウレア基の両端がアルキル鎖のスルホニルウレア顕色剤 13 と、ロイコ染料についても錯体形成の予想を行った。その結果、**Figure 2-21** に示したように、TUPH とロイコ染料は水素結合部で平面構造を形成した。一方、スルホニルウレア基の両端がアルキル鎖のスルホニルウレア顕色剤 13 とロイコ染料の関係であるが、**Figure 2-22** に示したように、水素結合部を平面にすると、アルキル鎖の一部とロイコ染料の一部が衝突してしまい、立体障害になる可能性が非常に高いことが判明した。このような立体障害は感熱紙の発色性に影響する一つの要因ではないかと考えられる。

## 2-11 実験項

### 2-11-1 各種スルホニルウレア顕色剤の同定

$^1\text{H}$  NMR は JEOL JNM-AL400 により溶媒： $\text{CD}_3\text{CN}$ （日本酸素㈱ 0.6ml アンプル管）濃度： $5.0 \times 10^{-2}\text{M}$ 、温度： $30^\circ\text{C}$  で測定条件を一定にして測定を行った。

$^{15}\text{N}$ -NMR 測定は JEOL JNM-EX270 により溶媒： $\text{CD}_3\text{CN} + \text{CDCl}_3$ 、 $\text{Acetone-d}_6$ 、 $\text{DMSO-d}_6$ 、 $\text{Pyridine-d}_6$ 、濃度： $5.0 \times 10^{-2}\text{M}$  以上、外部基準物質として Formamide（113.4ppm）を使用して測定を行った。



Compound 1 (X = *p*-OMe)

$^1\text{H}$  NMR ( $\delta$ , in  $\text{CD}_3\text{CN}$ ): 2.42 (s, 3H), 3.73 (s, 3H), 6.81~6.85 (d, 2H), 7.18~7.22 (d, 2H), 7.35~7.40 (m, 2H), 7.60 (s, 1H), 7.85~7.88 (d, 2H), 8.41 (s, 1H)

m.p.  $147\sim 150^\circ\text{C}$

Compound 2 (X = *p*-Me)

$^1\text{H}$  NMR ( $\delta$ , in  $\text{CD}_3\text{CN}$ ): 2.26 (s, 3H), 2.42 (s, 3H), 7.08~7.10 (d, 2H), 7.20~7.21 (m, 2H), 7.35~7.40 (m, 2H), 7.64 (s, 1H), 7.85~7.88 (m, 2H), 8.40 (s, 1H)

m.p.  $138\sim 141^\circ\text{C}$

Compound 3 (X = *p*-OPh)

$^1\text{H}$  NMR ( $\delta$ , in  $\text{CD}_3\text{CN}$ ): 2.42 (s, 3H), 6.90~6.91 (m, 2H), 6.92~6.95 (m, 2H), 6.95~6.96 (m, 2H), 7.08~7.10 (m, 1H), 7.28~7.36 (m, 2H), 7.36~7.40 (m, 2H), 7.72 (s, 1H), 7.86~7.89 (d, 2H), 8.45 (s, 1H)

m.p.  $157\sim 160^\circ\text{C}$

Compound 4 (X = H)

$^1\text{H}$  NMR ( $\delta$ , in  $\text{CD}_3\text{CN}$ ): 2.42 (s, 3H), 7.05~7.07 (m, 1H), 7.26~7.28 (m, 2H), 7.28~7.34 (m, 2H), 7.34~7.41 (m, 2H), 7.72 (s, 1H), 7.87~7.89 (d, 2H), 8.42 (s, 1H)

m.p.  $163\sim 166^\circ\text{C}$

Compound 5 (X = *p*-Cl)

<sup>1</sup>H NMR (δ, in CD<sub>3</sub>CN): 2.42 (s, 3H), 7.25~7.28 (m, 2H), 7.31~7.34 (m, 2H), 7.38~7.41 (m, 2H), 7.75 (s, 1H), 7.86~7.89 (d, 2H), 8.45 (s, 1H)

m.p. 164~168°C

Compound 6 (X = *p*-COOC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)

<sup>1</sup>H NMR (δ, in CD<sub>3</sub>CN): 0.93~0.97 (m, 3H), 1.42~1.47 (m, 2H), 1.67~1.72 (m, 2H), 2.41 (s, 1H), 4.23~4.26 (m, 2H), 7.39~7.41 (m, 2H), 7.43~7.46 (m, 2H), 7.87~7.92 (m, 2H), 7.91~7.92 (m, 2H), 7.92 (m, 1H), 8.52 (s, 1H)

m.p. 141~145°C

Compound 7 (X = *p*-CN)

<sup>1</sup>H NMR (δ, in CD<sub>3</sub>CN): 2.42 (s, 3H), 7.39~7.41 (m, 2H), 7.48~7.51 (m, 2H), 7.57~7.62 (m, 2H), 7.87~7.90 (m, 2H), 7.96 (s, 1H), 8.56 (s, 1H)

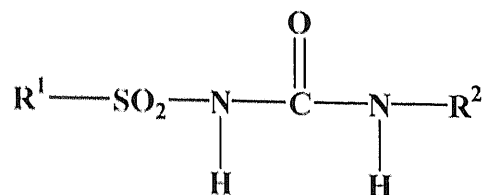
m.p. 185~188°C

Compound 8 (X = *p*-NO<sub>2</sub>)

<sup>1</sup>H NMR (δ, in CD<sub>3</sub>CN): 2.42 (s, 3H), 7.22~7.26 (m, 2H), 7.34~7.56 (m, 2H), 7.88~7.90 (d, 2H), 8.10 (s, 1H), 8.10~8.13 (d, 2H), 8.61 (s, 1H)

m.p. 222~225°C





Compound 9 ( $\text{R}^1 = \text{ac}^-$ ,  $\text{R}^2 = \text{ac}^-$ )

$^1\text{H}$  NMR ( $\delta$ , in  $\text{CD}_3\text{CN}$ ): 2.43 (s, 3H), 4.24~4.26 (m, 2H), 6.41 (s, 1H), 7.12~7.14 (m, 2H), 7.23~7.26 (m, 1H), 7.27~7.30 (m, 2H), 7.36~7.38 (m, 2H), 7.78~7.81 (m, 2H), 8.36 (s, 1H)  
m.p. 179-182°C

Compound 10 ( $\text{R}^1 = \text{ac}^-$ ,  $\text{R}^2 = \text{ac}^-$ )

$^1\text{H}$  NMR ( $\delta$ , in  $\text{CD}_3\text{CN}$ ): 2.42 (s, 3H), 3.11 (s, 3H), 7.24~7.28 (m, 2H), 7.35~7.39 (m, 3H), 7.44~7.49 (m, 2H), 7.66~7.84 (m, 3H)  
m.p. 176-178°C

Compound 11 ( $\text{R}^1 = \text{ac}^-$ ,  $\text{R}^2 = \text{ac}^-$ )

$^1\text{H}$  NMR ( $\delta$ , in  $\text{CD}_3\text{CN}$ ): 0.80 (m, 3H), 1.41 (m, 2H), 1.94 (m, 2H), 2.42 (s, 3H), 5.97 (s, 1H), 7.38~7.40 (d, 2H), 7.80~7.83 (d, 2H), 8.30 (br, 1H)  
m.p. 148-150°C

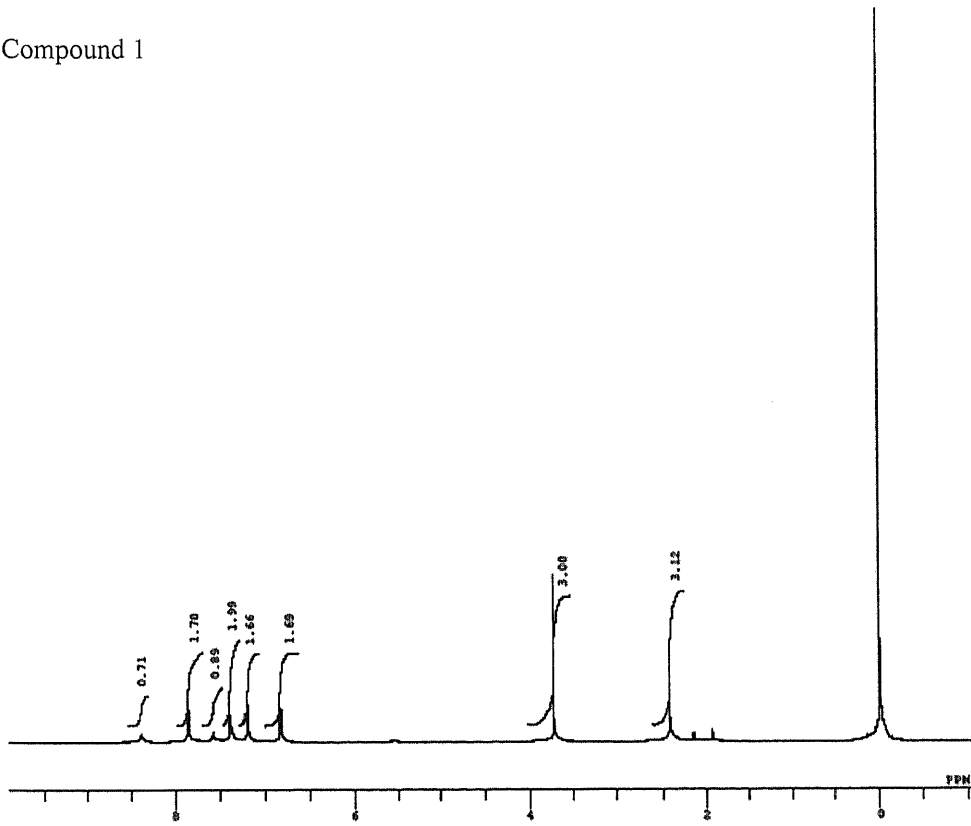
Compound 12 ( $\text{R}^1 = \text{ac}^-$ ,  $\text{R}^2 = \text{ac}^-$ )

$^1\text{H}$  NMR ( $\delta$ , in  $\text{CD}_3\text{CN}$ ): 2.29 (s, 3H), 3.25 (s, 3H), 7.13~7.18 (d, 2H), 7.28~7.31 (d, 2H), 7.68 (bs, 1H), 8.17 (bs, 1H)  
m.p. 179-180°C

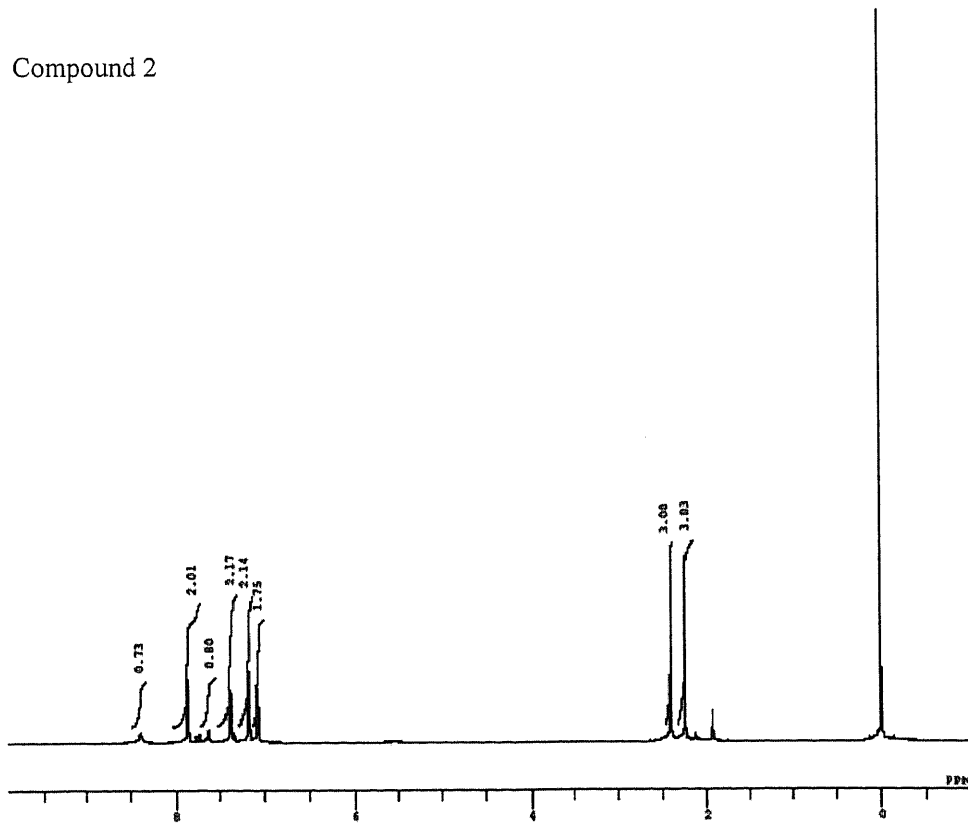
Compound 13 ( $\text{R}^1 = \text{ac}^-$ ,  $\text{R}^2 = \text{ac}^-$ )

$^1\text{H}$  NMR ( $\delta$ , in  $\text{CD}_3\text{CN}$ ): 0.89 (m, 3H), 1.49 (m, 2H), 1.94 (m, 2H), 3.16 (s, 3H), 5.81 (s, 1H), 7.97 (br, 1H)  
m.p. 147-149°C

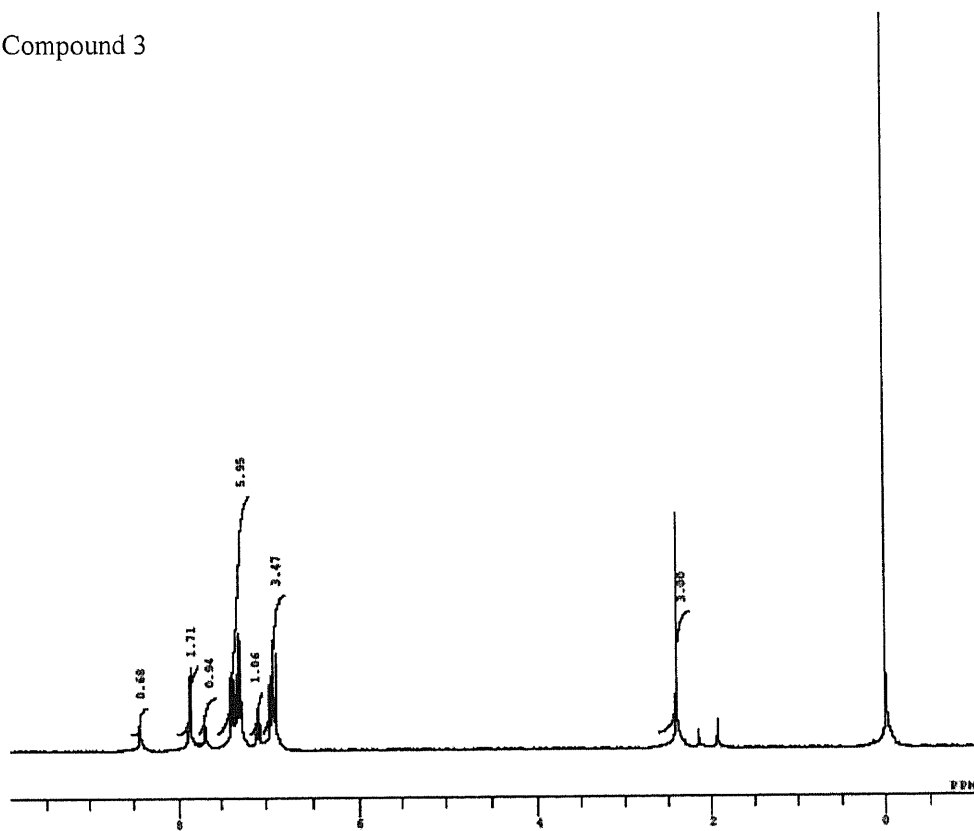
Compound 1



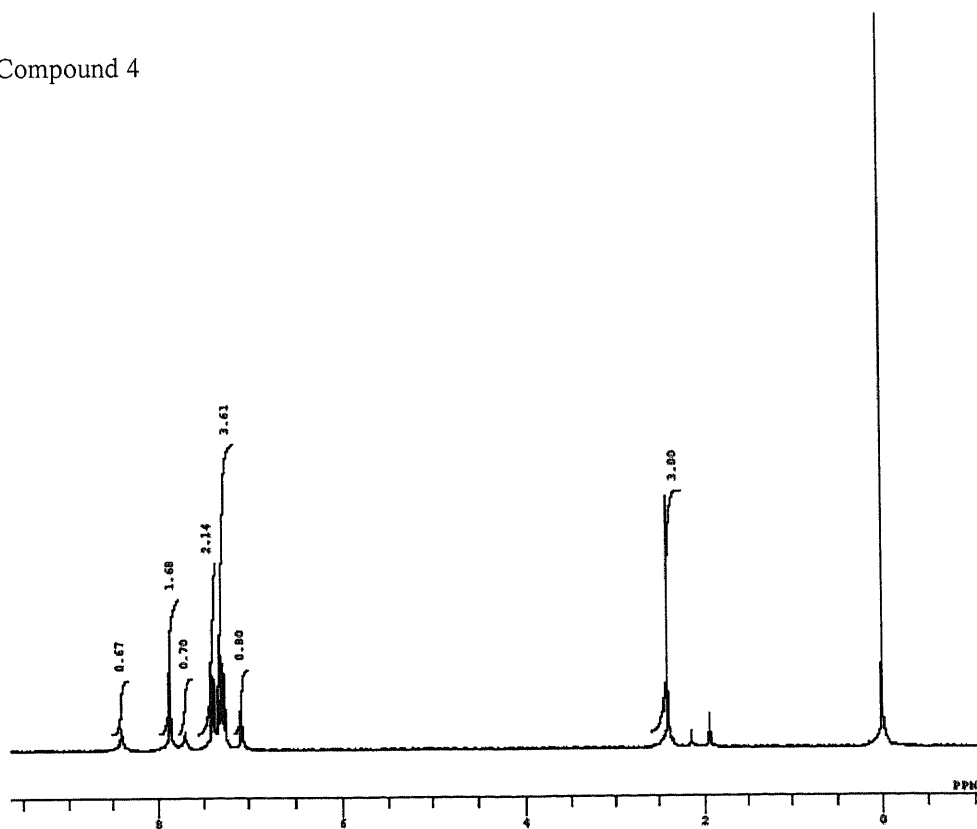
Compound 2



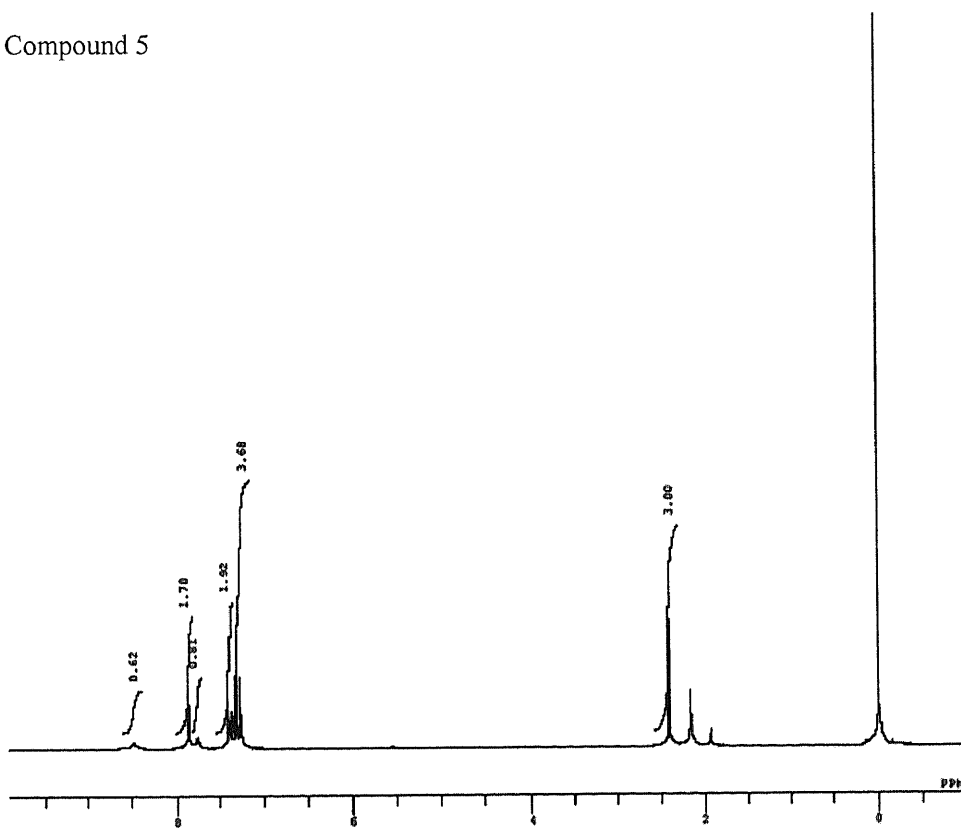
Compound 3



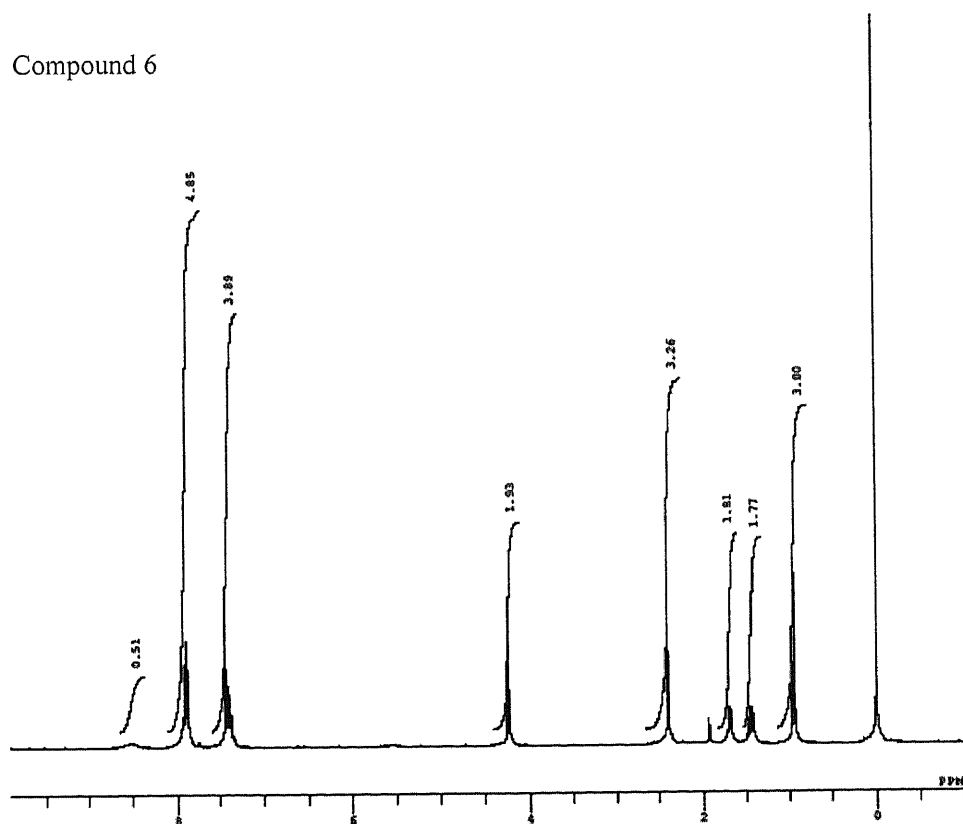
Compound 4



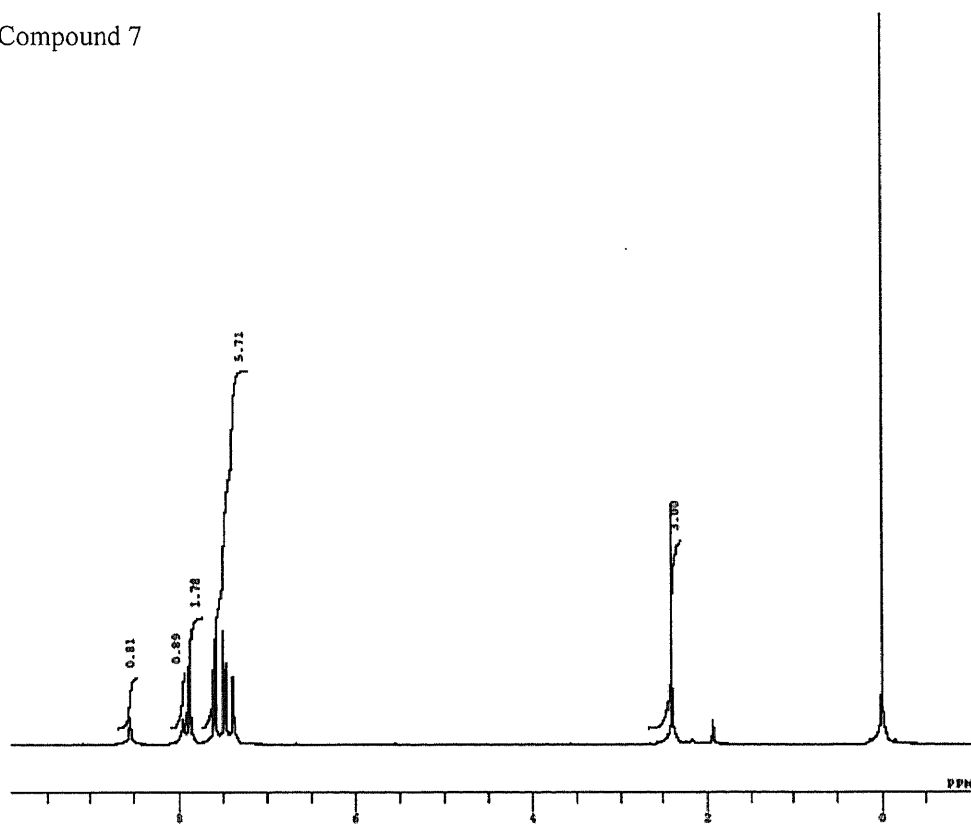
Compound 5



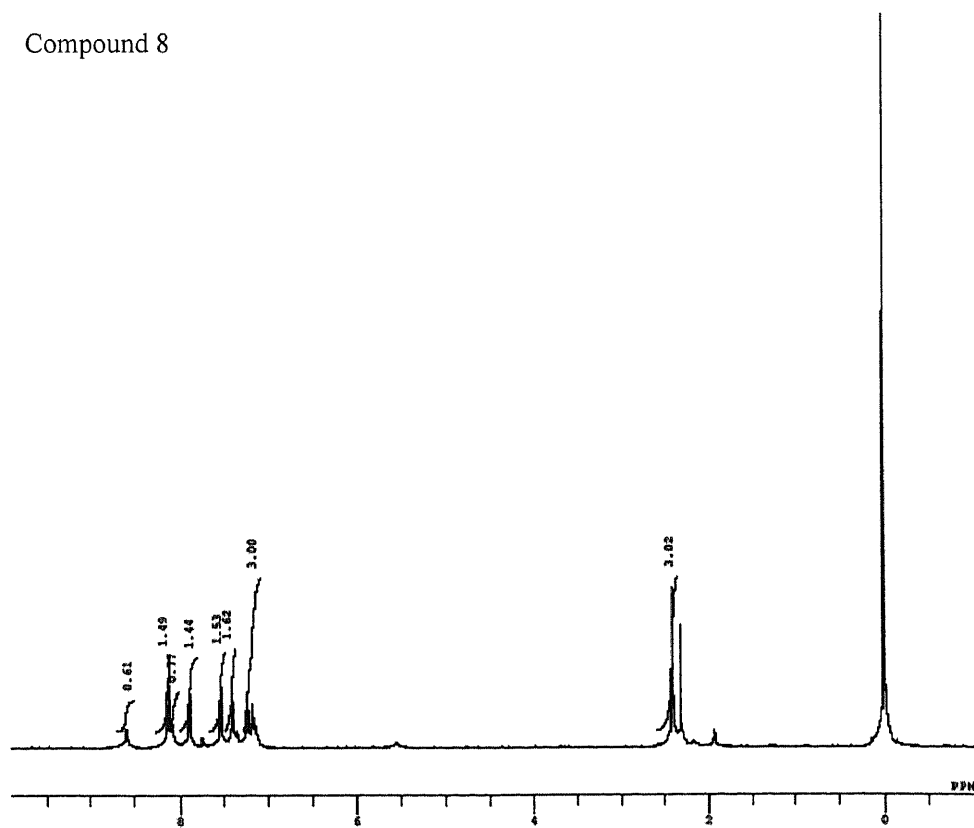
Compound 6



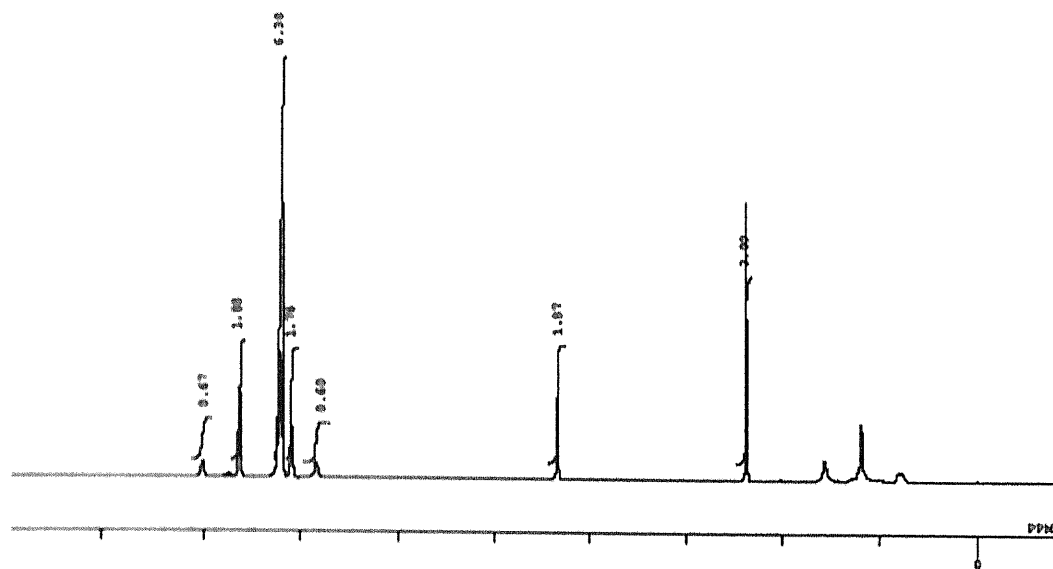
Compound 7



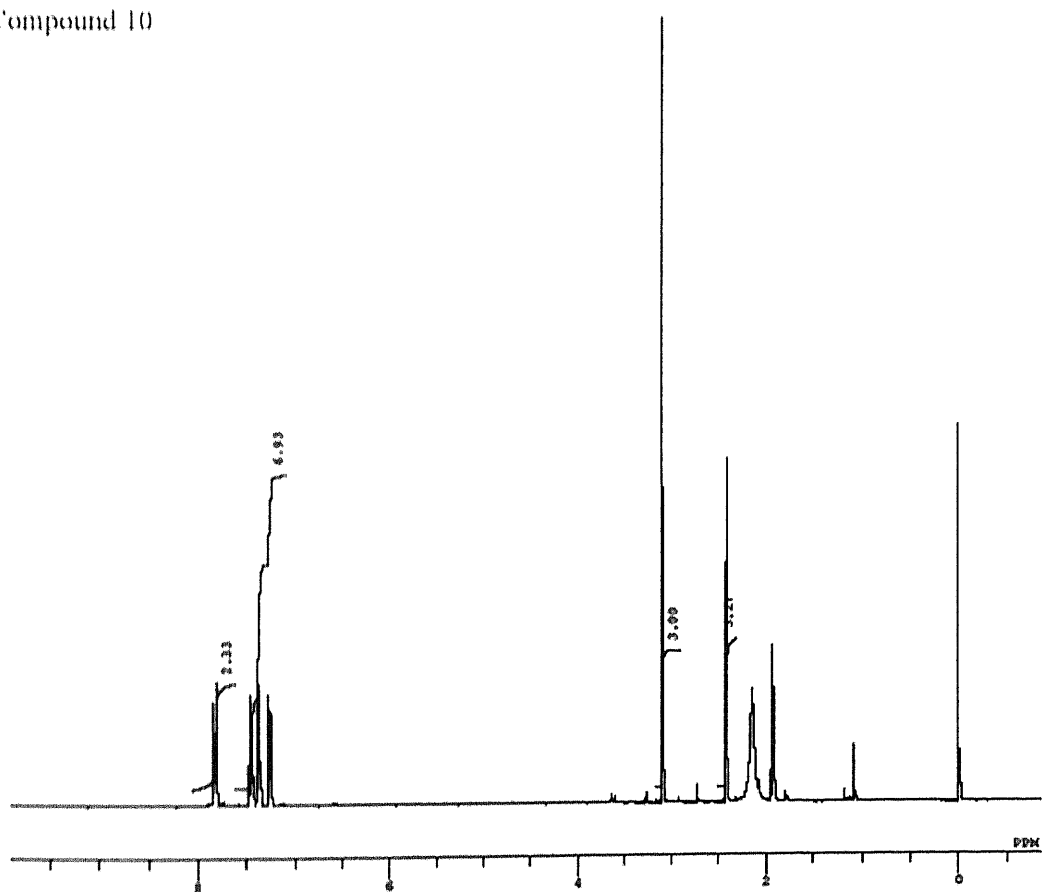
Compound 8



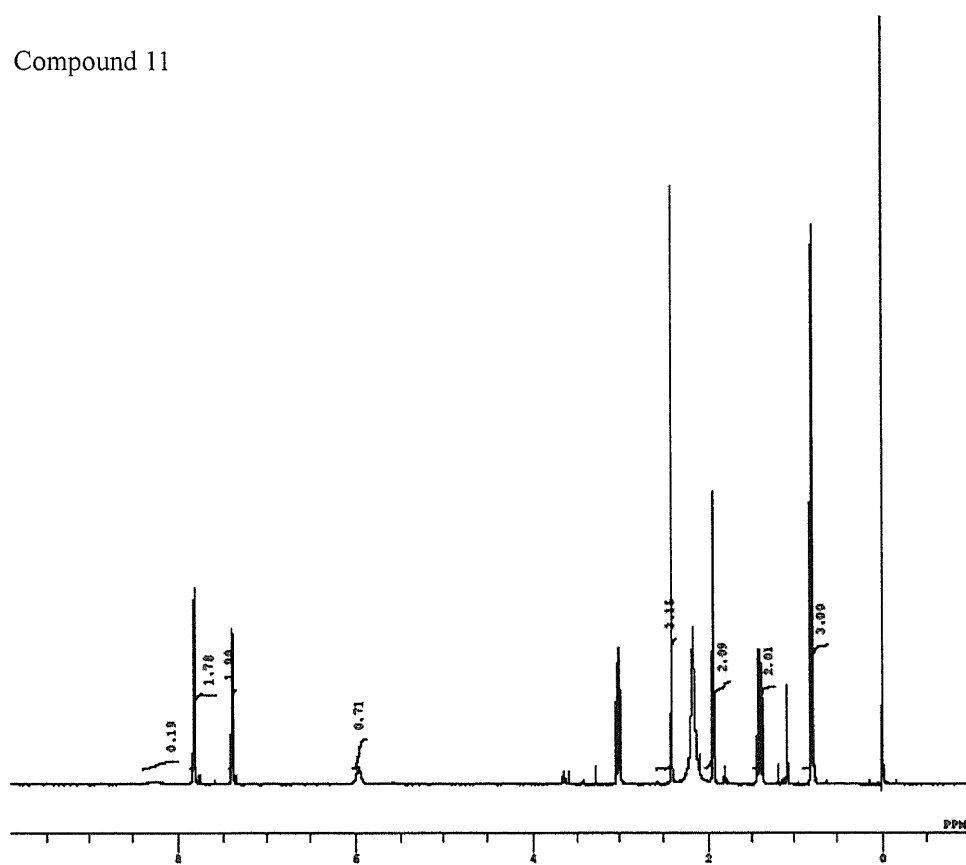
Compound 9



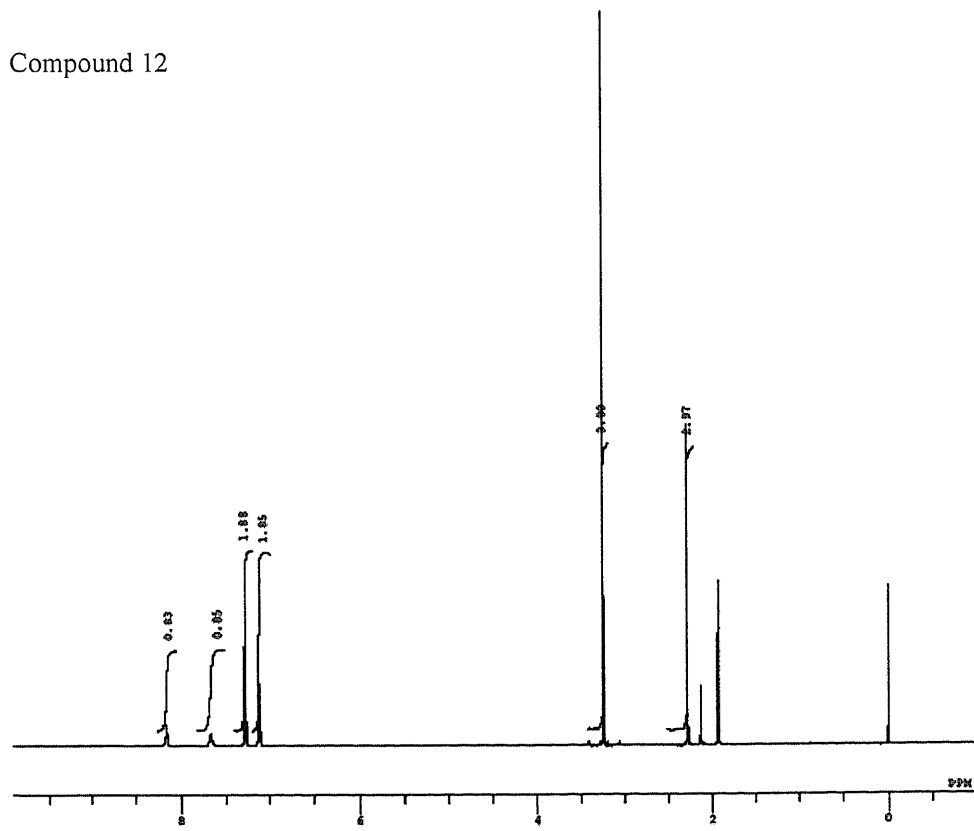
Compound 10



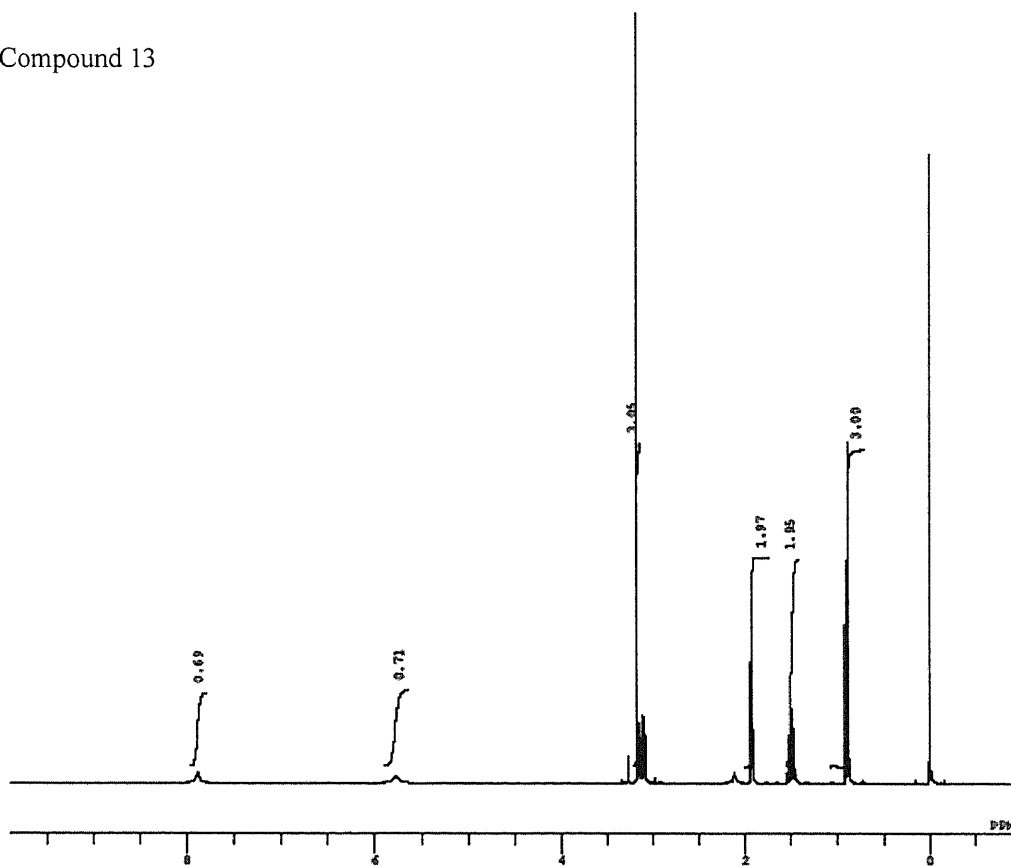
Compound 11



Compound 12



Compound 13





### 2-11-2 HPLC 測定

HPLC 測定は SHIMADZU LC-9A カラム: TSK-GEL Silica-60 4.6mm I.D.×250mm、移動相: CH<sub>3</sub>CN 100%、流速: 1.0ml/min、温度: 40°C、検出: UV260nm という条件ですべてのスルホニルウレア 顕色剤に関して測定を行なった。

### 2-11-3 X 線結晶構造解析<sup>19</sup>

単結晶の作成は、Compound 4, 13 に関してはアセトン/ヘキサンにより、Compound 10 に関してはトルエンより、Compound 8 に関しては酢酸エチルから再結晶することによって行なった。解析に関してはすべて直接法(SIR 92)<sup>20</sup>を用い、また拡張フーリエ計算を用いて行なった。<sup>21</sup> 水素以外の原子については異方性因子の決定まで行った。解析には teXsan ソフトウェアを用いて行った。<sup>22</sup> 解析データについては、この実験項の最後の **Table 2-19**、**Table 2-20**、**Table 2-21** に示す。

なお、スルホニルウレア 顕色剤 4 (TUPH) の X 線結晶構造解析結果は以下に示したように CCDC に登録を行ない、CCDC 登録ナンバー取得済みである。

Crystallographic data have been deposited with Cambridge Crystallographic Data Centre: Deposition number CCDC-619831 for compound No. 4. Copies of the data can be obtained free of charge via <http://www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html> (or from the Cambridge Crystallographic Data Centre, 12, Union Road, Cambridge, CB2 1EZ, UK; Fax: +44 1223 336033; e-mail: [deposit@ccdc.cam.ac.uk](mailto:deposit@ccdc.cam.ac.uk))

**Table 2-19 Summary of Crystal Data for Compound 4 and Compound 8**

|  | Compound 4  | Compound 8  |           |
|--|---|---|-----------|
| Empirical Formula                                | C <sub>14</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> S | C <sub>14</sub> H <sub>13</sub> N <sub>3</sub> O <sub>5</sub> S |           |
| Formula Weight                                   | 290.34  | 335.33  |           |
| Crystal Color, Habit                             | colorless, needle   | colorless, plate  |           |
| Crystal size / mm                                | 0.30 × 0.30 × 0.60  | 0.25 × 0.25 × 0.08  |           |
| Crystal System                                   | monoclinic  | monoclinic  |           |
| Space Group                                      | <i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>a</i> (# 14)                       | <i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>a</i> (# 14)                       |           |
| Lattice Parameters                               |   |   |           |
|  | <i>a</i> / Å  | 9.532(2)  | 18.204(4) |
|  | <i>b</i> / Å  | 9.738(2)  | 8.412(5)  |
|  | <i>c</i> / Å  | 15.655(1)   | 20.611(3) |
|  | $\alpha$ / deg  |   |           |
|  | $\beta$ / deg   | 97.554(10)  | 117.71(1) |
|  | $\gamma$ / deg  |   |           |
|  | <i>V</i> / Å <sup>3</sup>                                       | 1440.5(4)   | 2932(1)   |
| Z value  | 4   | 8   |           |
| <i>D</i> <sub>calc</sub> / g cm <sup>-3</sup>    | 1.339   | 1.519   |           |
| <i>F</i> <sub>000</sub>                          | 608.00  | 1392.00   |           |
| $\mu$ (Mo- <i>K</i> $\alpha$ ) cm <sup>-1</sup>  | 2.33  | 2.52  |           |
| Reflections measured                             | 4669  | 9337  |           |
| Independent reflections                          | 4196 ( <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.029)                         | 8534 ( <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.109)                         |           |
| No. Variables                                    | 189   | 427   |           |
| Reflection / parameter ratio                     | 22.20   | 19.99   |           |
| Residuals: <i>R</i> ; <i>R</i> <sub>w</sub>      | 0.144; 0.168  | 0.208; 0.278  |           |
| Residuals: <i>R</i> 1                            | 0.063   | 0.069   |           |
| No. of Reflections to calc <i>R</i> 1            | 2655  | 3173  |           |
| Goodness of Fit Indicator                        | 1.60  | 1.63  |           |
| Max. peak in Final Diff. Map / e Å <sup>-3</sup> | 0.33  | 0.77  |           |
| Min. peak in Final Diff. Map / e Å <sup>-3</sup> | -0.65   | -0.77   |           |

**Table 2-20 Summary of Crystal Data for Compound 10 and Compound 13**

|  | Compound 10                       | Compound 13                       |
|--|-----------------------------------|-----------------------------------|
| Empirical Formula                                  | $C_{15}H_{16}N_2O_3S$             | $C_5H_{12}N_2O_3S$                |
| Formula Weight                                     | 304.36                            | 180.22                            |
| Crystal Color, Habit                               | colorless, plate                  | colorless, needle                 |
| Crystal size / mm                                  | $0.50 \times 0.30 \times 0.13$    | $0.30 \times 0.30 \times 0.50$    |
| Crystal System                                     | orthorhombic                      | orthorhombic                      |
| Space Group  | $Pccn$ (#56)                      | $P2_12_12_1$ (#19)                |
| Lattice Parameters                                 |                                   |                                   |
|  | $a / \text{\AA}$                  | 12.923(3)                         |
|  | $b / \text{\AA}$                  | 18.047(3)                         |
|  | $c / \text{\AA}$                  | 12.716(3)                         |
|  | $\alpha / \text{deg}$             |                                   |
|  | $\beta / \text{deg}$              |                                   |
|  | $\gamma / \text{deg}$             |                                   |
|  | $V / \text{\AA}^3$                | 2965(1)                           |
| Z value  | 8                                 | 4                                 |
| $D_{\text{calc}} / \text{g cm}^{-3}$               | 1.363                             | 1.365                             |
| $F_{\text{min}}$                                   | 1280.00                           | 384.00                            |
| $\mu(\text{Mo-K}\alpha) \text{ cm}^{-1}$           | 2.3                               | 3.35                              |
| Reflections measured                               | 4813                              | 1193                              |
| Independent reflections                            | 4316 ( $R_{\text{int}} = 0.899$ ) | 1175 ( $R_{\text{int}} = 0.000$ ) |
| No. Variables                                      | 254                               | 108                               |
| Reflection / parameter ratio                       | 16.99                             | 10.88                             |
| Residuals: $R$ ; $R_w$                             | 0.086; 0.135                      | 0.063; 0.108                      |
| Residuals: $R_1$                                   | 0.050                             | 0.034                             |
| No. of Reflections to calc $R_1$                   | 2818                              | 1125                              |
| Goodness of Fit Indicator                          | 1.23                              | 1.79                              |
| Max. peak in Final Diff. Map / $e \text{\AA}^{-3}$ | 0.39                              | 0.16                              |
| Min. peak in Final Diff. Map / $e \text{\AA}^{-3}$ | -0.36                             | -0.18                             |

**Table 2-21 Summary of Crystal Data (X = N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)**

|  | (X = N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )                         |
|--|---|
| Empirical Formula                                | C <sub>16</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> S |
| Formula Weight                                   | 333.40  |
| Crystal Color, Habit                             | colorless, needle   |
| Crystal size / mm                                | 0.50 × 0.10 × 0.08  |
| Crystal System                                   | triclinic   |
| Space Group                                      | <i>P</i> 1 (#2)   |
| Lattice Parameters                               |   |
|  | <i>a</i> / Å 13.739(6)  |
|  | <i>b</i> / Å 18.161(6)  |
|  | <i>c</i> / Å 13.403(4)  |
|  | $\alpha$ / deg 94.23(3)   |
|  | $\beta$ / deg 91.46(3)  |
|  | $\gamma$ / deg 99.12(3)   |
|  | <i>V</i> / Å <sup>3</sup> 3290(2)                               |
| Z value  | 8   |
| <i>D</i> <sub>calc</sub> / g cm <sup>-3</sup>    | 1.346   |
| <i>F</i> <sub>000</sub>                          | 1408.00   |
| $\mu$ (Mo-K $\alpha$ ) cm <sup>-1</sup>          | 2.15  |
| Reflections measured                             | 19937   |
| Independent reflections                          | 19195 ( <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.100)                        |
| No. Variables                                    | 853   |
| Reflection / parameter ratio                     | 22.50   |
| Residuals: <i>R</i> ; <i>R</i> <sub>w</sub>      | 0.178; 0.229  |
| Residuals: <i>R</i> 1                            | 0.081   |
| No. of Reflections to calc <i>R</i> 1            | 6538  |
| Goodness of Fit Indicator                        | 1.21  |
| Max. peak in Final Diff. Map / e Å <sup>-3</sup> | 0.74  |
| Min. peak in Final Diff. Map / e Å <sup>-3</sup> | -0.64   |

## 2-12 参考文献

- 1) M. H. Abraham, P. L. Grellier, D. V. Prior, P. P. Duce, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II* **1989**, 699
- 2) J. J. Howbert, C. S. Grossman, T. A. Crowell, B. J. Rieder, R. W. Harper, K. E. Kramer, E. V. Tao, J. Aikins, G. A. Poore, S. M. Rinzel, G. B. Grindey, W. N. Shaw, G. C. Todd, *J. Med. Chem.* **1990**, 33(9), 2393.
- 3) F. L. Setliff, M. K. Harrison, *J. AR Acad. Sci.* **2000**, 54, 117.
- 4) M. Pantlitschko, F. Salvenmoser, *Monatsh. Chem.* **1958**, 89, 285.
- 5) D. H. McDaniel, H. C. Brown, *J. Org. Chem.* **1958**, 23, 420.
- 6) H. H. Jaffe, *Chem. Rev.* **1953**, 53, 191.
- 7) C. Hansch, A. Leo, R. W. Taft, *Chem. Rev.* **1991**, 91(2), 165.
- 8) 禪、横浜国立大学大学院工学研究科博士論文 (1994)
- 9) G. Klopman, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, 90, 223.
- 10) A. Szabo, N. S. Ostlund, in “Modern Quantum Chemistry”, First Edition Revised, McGraw-Hill, Inc. (1989), P. 53.
- 11) B. H. Kim, M. K. Ahn, G. T. Hwang, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **1999**, 20(3), 273.
- 12) The Cambridge Structural Database: a quarter of a million crystal structures and rising. F. H. Allen, *Acta Crystallogr.* **2002**, B58, 380.
- 13) L. Applegarth, N. Clark, A. C. Richardson, A. D. M. Parker, I. R. Evans, A. E. Goeta, J. A. K. Howard, J. W. Steed, *Chem. Commun.* **2005**, 5423.
- 14) M. Boiocchi, L. D. Boca, D. E. Gomez, L. Fabbrizzi, M. Licchelli, E. Monzani, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 16507.
- 15) A. J. Evans, S. E. Matthews, A. R. Cowley, P. D. Beer, *Dalton trans.* **2003**, 24, 4644.
- 16) F. Xue, T. C. W. Mak, *Acta Crystallogr., Sect. B : Struct. Sci.*
- 17) S. J. Cantrill, D. A. Fulton, M. T. C. Fyfe, J. F. Stoddart, A. J. P. White, D. J. Williams, *Tetrahedron Lett.* **1999**, 40, 3669.
- 18) F. Xue, T. C. W. Mak, *J. Phys. Org. Chem.* **2000**, 13, 405.
- 19) 化学者のための基礎講座 12 X線構造解析 (朝倉書店) 日本化学会編
- 20) SIR92: A. Altomare, G. Casciarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, M. C. Burla, G. Polidori, M. Camalli, *J. Appl. Crystallogr.* **1994**, 27, 435.
- 21) DIRDIF94: P. T. Beurskens, G. Admiraal, G. Beurskens, W. P. Bosman, R. de Gelder, R. Israel, J. M. M. Smits, *The DIRDIF-94 Program System, Technical Report of the Crystallography Laboratory*, University of Nijmegen, The Netherlands, **1994**.
- 22) teXan: Crystal Structure Analysis Package, Molecular Structure Corporation **1995 & 1999**.

## 第3章

電気化学的手法（CV）を用いた  
新規水素結合ドナー能力評価法

### 3-1 序論

前章で示した各種分光学的分析結果をふまえ、顕色剤分子とロイコ染料との間の分子間相互作用を評価する新規手法として電気化学的手法による検討を行なった。この手法は近年、水素結合による分子間相互作用を評価する方法として用いられ始めているが、まだまだその応用例は非常に少ない。特に水素結合ドナー分子の構造が非対称であるような水素結合系に対して検討した例はほとんどない。

本論文では、ロイコ染料を基質としたCV測定実験<sup>1,2</sup>において、各種スルホニルウレア化合物を加えることにより、水素結合形成によるCV波の還元波がシフトすることを見出し、CV還元波のシフト値とスルホニルウレア化合物の水素結合ドナー能力 $\alpha_2^H$ 値の間に、非常に良い相関関係が見られることを発見した。このことより、CV還元波のシフト値と $\alpha_2^H$ の値を参照することで、確実に分子間水素結合能力を評価できる可能性、および今までにない手法で優れた感熱紙の顕色剤を早期に見出すことができる手法を新たに発見したことを述べる。さらに、CV実験の結果を解釈する上で、顕色剤分子とロイコ染料の間のフロンティア軌道の相互作用についての知見が、重要となるが、Hartree Fockレベルの分子軌道法計算でもとめた顕色剤分子のLUMO軌道エネルギーレベルが、CV還元波のシフト値を合理的に説明できることが明らかになったので、今後の理論化学的な研究と電気化学的研究を組み合わせることで、さらに、発色複合体の構造や電子的性質についての知見が得られるのではないかと期待している。

### 3-2 CVによる酸化還元電位測定の見直し

今まで、感熱紙の実験的検討には UV-vis スペクトル測定を用いてきたが、UV-vis スペクトルを用いた比較検討方法にはいくつかの問題点があった。その問題点とは

- ① 広範囲の化合物を同一条件で測定することが困難。
- ② 各種機器分析測定値などは、値の差が非常に小さいため、試料調整に非常に時間がかかり、迅速な測定が困難。
- ③ 高発色性顕色剤に関しては、今までの測定により検討が十分可能であるが、高保存性因子の探索に関してはまだまだ不十分である。

このような問題点を克服し、新たな観点から今後の研究への展開を考え、さまざまな研究方法を検討した結果今回、広範囲の化合物を同一条件で測定可能である電気化学測定(CV)に注目し検討を行なった。



### 3-3 ロイコ染料 S-205 の CV による酸化還元電位測定

最近、分子間水素結合相互作用の評価に、電気化学的手法、特に Cyclic Voltammetry (CV) を用いて評価する実験方法が徐々に報告され始めている。たとえば、ニトロアニリンを基質として用い、ジフェニルウレアとの間で一電子還元による水素結合形成の様子を観測する実験(Figure 3-1)<sup>3</sup>や、ジニトロベンゼンと、ジアリルウレアとの間で二電子還元による水素結合形成を観測する実験(Figure 3-2)<sup>4</sup>、さらにはキノン類を基質として dendrimer との間で一電子還元による水素結合形成状態を観察する実験<sup>5</sup>などである。また、CV 波の酸化還元電位のシフト値などと、様々な定数(たとえば Hammett 定数など)との相関関係を調査した研究も報告されている。<sup>6-11</sup>

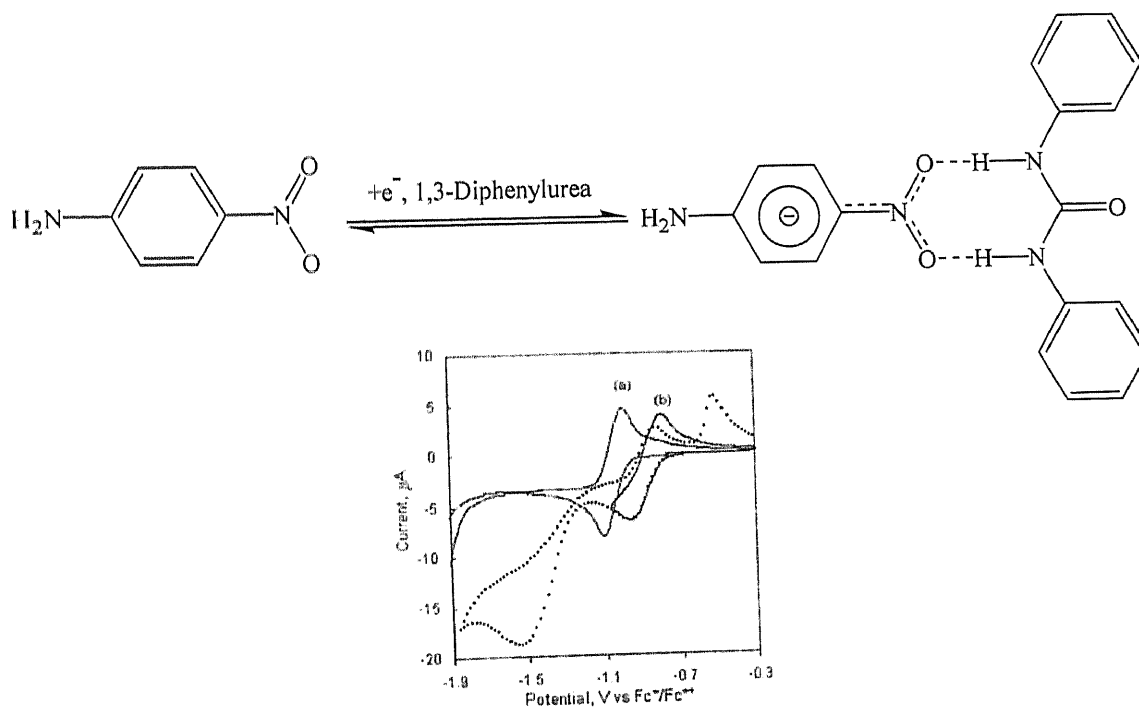


Figure 1. Cyclic voltammograms of 1 mM nitrobenzene, NB, in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (a) by itself and (b) in the presence of 10 mM 1,3-diphenylurea. (b) —: Potential switched immediately after the NB reduction peak. (b) ····: Potential scanned further negative in the presence of the urea. Scan rate = 100 mV/s.

Table 1. Shift in Half-Wave Potential,  $\Delta E_{1/2}$ , for Different *para*-Substituted Nitrobenzenes in the Presence of Diphenylurea<sup>a</sup>

| substituent           | $E_{1/2}$ , V vs Fc | $\Delta E_{1/2}^{\text{red}}$ (mV) |
|-----------------------|---------------------|------------------------------------|
| $\text{NH}_2$         | -1.870              | 197                                |
| $\text{CH}_3\text{O}$ | -1.698              | 164                                |
| $\text{CH}_3$         | -1.635              | 156                                |
| H                     | -1.582              | 153                                |
| $\text{CF}_3$         | -1.362              | 93                                 |

<sup>a</sup> 1 mM nitrobenzene in 0.10 M  $\text{NBu}_4\text{PF}_6/\text{DMF}$  + 50 mM 1,3-diphenylurea. Values are the average of at least three independent measurements.

Figure 3-1 CV study example 1.

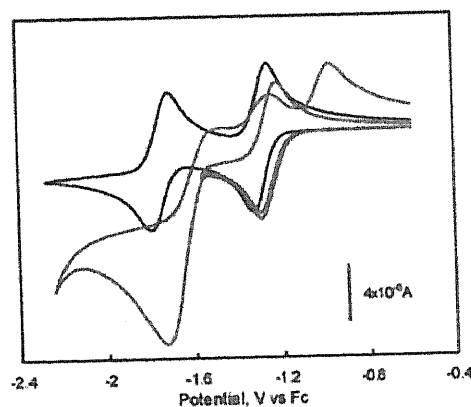
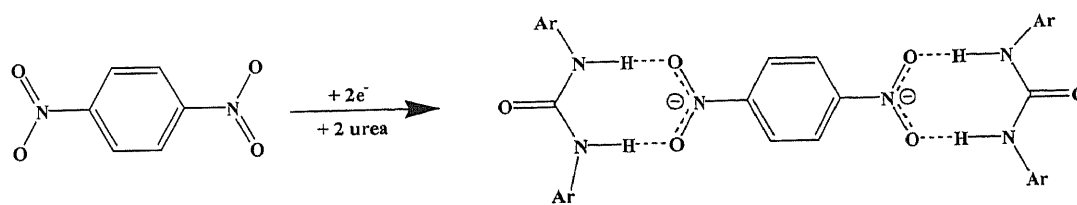


FIGURE 1. Cyclic voltammograms of 1 mM 1,3-DNB in 0.1 M NBu<sub>4</sub>PF<sub>6</sub>/DMF by itself (black) and in the presence of 10 mM 1,3-diphenylurea (red and blue). Scan rate = 100 mV/s

### Figure 3-2 CV study example 2.

これらの現在報告されている電気化学的手法を用いた水素結合評価方法は、おもに、CV波の酸化還元電位の水素結合形成に伴うプラスシフトにより評価が行われている。さらには、基質と水素結合を形成する水素結合ドナー化合物は分子構造が対称の分子のみであり、非対称の分子構造の水素結合ドナー分子に関する報告は未だない。

そこで本研究では、ロイコ染料 S-205 を基質とし、スルホニルウレア顔色剤を水素結合ドナー分子として新たな観点から検討を行なった。

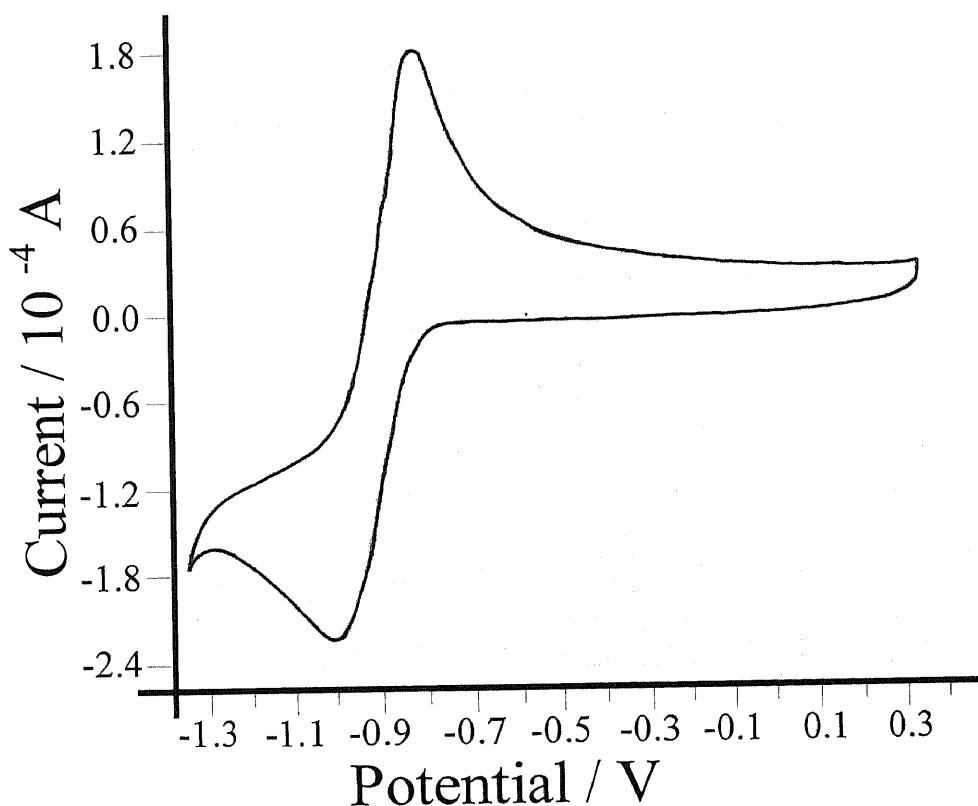
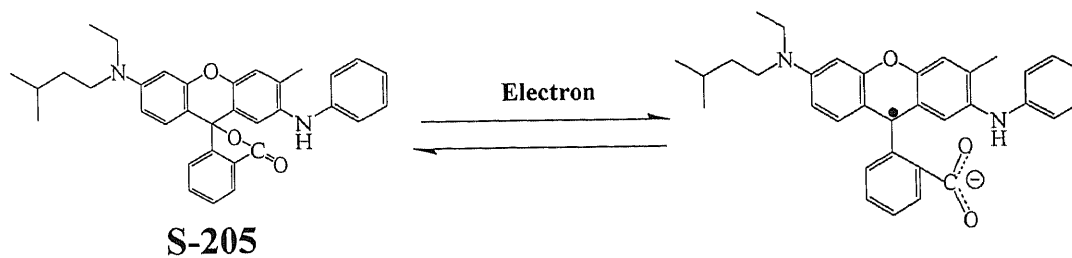
今まで報告されている一般的な系と本研究とのおおきな相違点は、一般的な系においては、一電子還元後に基質と水素結合ドナー分子間により水素結合が形成されるため、不安定状態→安定状態の形成過程を観測している。

しかし、本研究の系では緒言でも述べたように、ロイコ染料 S-205 とスルホニルウレア顔色剤は溶液状態で混合すると直ぐに水素結合による発色複合体を形成し、溶液も着色する。

そのため、一電子還元することにより安定性が崩れることになる。よって、安定状態→不安定状態の形成過程を観測していることになる。

従来の報告においては CV 波の酸化還元電位は基質の CV の酸化還元電位に比べて一電子還元後の CV 波の酸化還元電位はすべてプラス方向にシフトし、そのシフト差により評価を行なっている。しかし、本研究の CV 波の測定結果は基質の CV 酸化還元電位に比べて一電子還元後の CV 波の酸化還元電位はすべてマイナス方向にシフトし、そのシフト差により評価を行なった。

はじめに、今回基質として用いたロイコ染料 S-205 の CV 波測定結果を Figure 3-3 に示す。



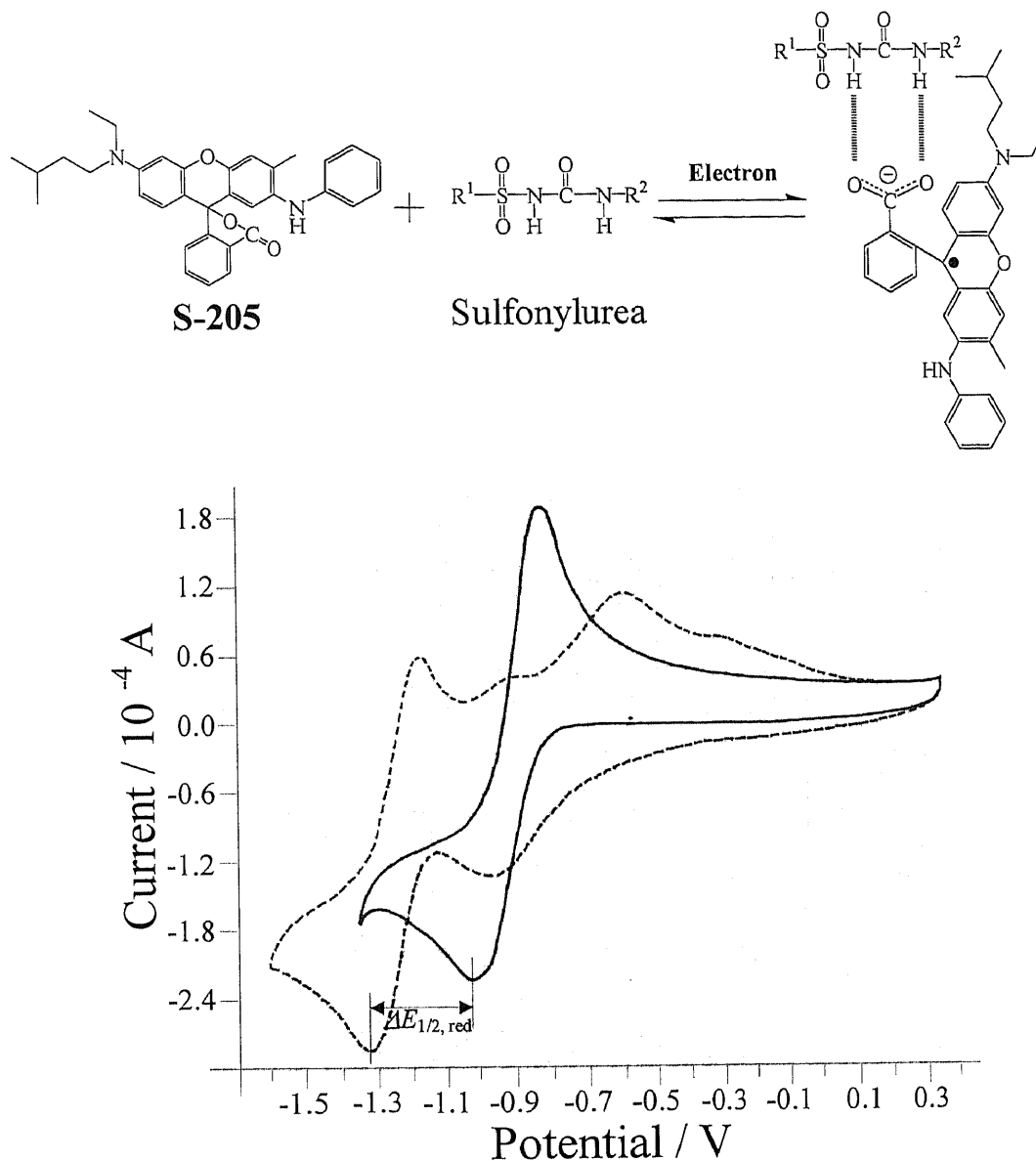
**Figure 3-3** Cyclic voltammograms of 10mM Leuco Dye (S-205), in 0.1M  $\text{Nbu}_4\text{PF}_6/\text{DMF}$ . Scan rate = 50 mV/s.

Figure 3-3 に示したような CV 波の酸化還元電位が確認された。さらに、CV 測定時の電極部分の目視によってもその様子を観測することが可能であった。

これらの測定結果を十分に考慮したうえで、次にロイコ染料 S-205 に各種スルホニルウレア顕色剤を加えて測定を行なった。

### 3-4 発色複合体の CV による酸化還元電位測定

ロイコ染料 S-205 のみの CV 測定結果および、ロイコ染料に各種スルホニルウレア顕色剤を加えた各種発色複合体の CV 測定結果の一例を **Figure 3-4** に示す。なお、各種発色複合体の CV 測定結果は章末の実験項にすべて掲載する。



**Figure 3-4** Cyclic voltammograms of 10 mM Leuco Dye (S-205), in 0.1 M NBu<sub>4</sub>PF<sub>6</sub>/DMF by itself (—) and in the presence of 5 mM Sulfonyleureas (-----). Scan rate = 50 mV/s.

ロイコ染料のみの CV 波を実線で、ロイコ染料にスルホニルウレア顕色剤を加えた際の発色複合体の CV 波を破線で示した。Figure 3-4 に示したように、発色複合体の CV 波の酸化還元電位は、ロイコ染料のみの CV 波の酸化還元電位に比べてマイナス方向にシフトしていることが確認された。これは、今回検討したすべてのスルホニルウレア顕色剤を使用した発色複合体に関して確認された。この結果は、緒言で述べたように、溶液状態においてはロイコ染料にスルホニルウレア顕色剤を加えただけで、水素結合による発色複合体が形成され、溶液も着色する。

そのため、水素結合による発色複合体が形成された安定状態のところにさらに電子を加えて電気化学的に還元して、安定状態を崩すためには当然より大きな還元電圧が必要となる。その結果発色複合体の CV 波の酸化還元電位はロイコ染料のみの CV 波の酸化還元電位よりもよりマイナス方向にシフトすることになる。

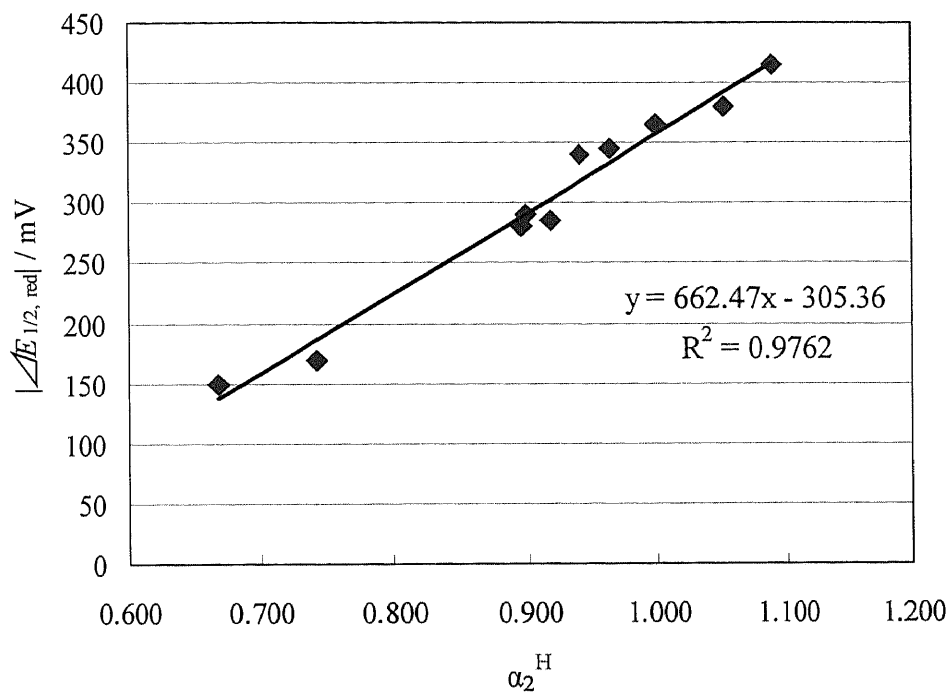
我々は今回、測定した CV 波の酸化還元電位のうち、CV 還元半波電位の差  $\Delta E_{1/2, \text{red}}$  の値に注目し、この  $\Delta E_{1/2, \text{red}}$  の値と  $\alpha_2^{\text{H}}$  との関係について調査・研究を行なった。

### 3-5 $\Delta E_{1/2, \text{red}}$ の測定結果および $\alpha_2^{\text{H}}$ との関係

各種発色複合体の CV 測定結果より  $\Delta E_{1/2, \text{red}}$  の値を測定した。測定結果は Table 3-1 に示したとおりである。

**Table 3-1** The determined reduction potential shift ( $|\Delta E_{1/2, \text{red}}|$ ) by cyclic voltammetry measurement and the hydrogen bond donor parameter  $\alpha_2^{\text{H}}$  values<sup>1</sup> for the sulfonylurea.

| Compounds | R <sup>1</sup> | R <sup>2</sup> | $\alpha_2^{\text{H}}$ | $ \Delta E_{1/2, \text{red}}  / \text{mV}$ |
|-----------|----------------|----------------|-----------------------|--|
| 1         |                |                | 0.896                 | 280  |
| 2         |                |                | 0.899                 | 290  |
| 3         |                |                | 0.941                 | 340  |
| 4         |                |                | 0.917                 | 285  |
| 5         |                |                | 0.963                 | 345  |
| 6         |                |                | 1.000                 | 365  |
| 7         |                |                | 1.052                 | 380  |
| 8         |                |                | 1.089                 | 415  |
| 11        |                |                | 0.742                 | 170  |
| 13        |                |                | 0.669                 | 150  |



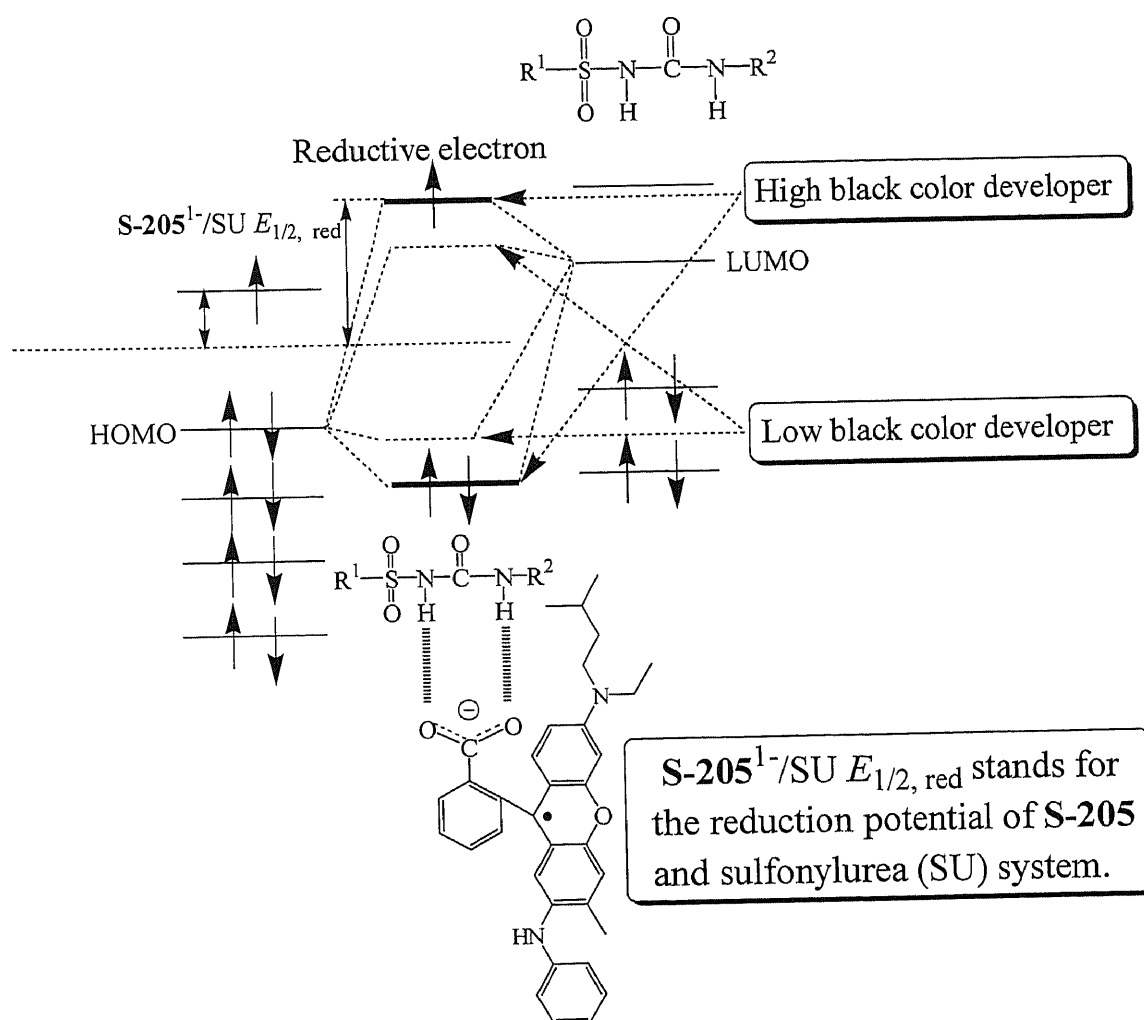
**Figure 3-5 Correlation plot between  $\alpha_2^H$  and the absolute value of reduction potential shift  $|\Delta E_{1/2, \text{red}}|$ .**

Figure 3-5 に示したように、我々が注目した  $|\Delta E_{1/2, \text{red}}|$  の値と  $\alpha_2^H$  の値との間には非常に良い相関関係が確認された。この結果は、水素結合ドナー能力が高い顕色剤により形成される発色複合体は大きく安定化されると考えられ、 $|\Delta E_{1/2, \text{red}}|$  の値と  $\alpha_2^H$  の値が大きい顕色剤ほど優れた顕色剤として使用可能であると考えられる。

### 3-6 ロイコ染料とスルホニルウレア系に関する

#### フロンティア軌道エネルギー図

本研究で検討したロイコ染料 S-205 とスルホニルウレア顕色剤系の CV 波に関してより詳しく説明するためにフロンティア軌道エネルギー図を **Figure 3-6** に示す。



**Figure 3-6 Frontier orbital energy diagram for S-205 and sulfonylurea (SU) system.**



軌道エネルギー図において、HOMO、LUMO に関しては、以前研究をしていた瀬川氏の分子軌道計算結果を参考に図示を行なった。

**Figure 3-6** の左側にはロイコ染料 S-205 の軌道エネルギー図を、右側にはスルホニルウレア顕色剤の軌道エネルギー図を図示した。

また、中央にロイコ染料 S-205 とスルホニルウレア顕色剤間の水素結合により形成される発色複合体の軌道エネルギー図を図示した。ロイコ染料 S-205 の HOMO とスルホニルウレアの LUMO 間の相互作用によりこの軌道は形成されている。

本研究の系においては発色複合体のフロンティア軌道相互作用は、水素結合の強度に影響される。また、発色複合体の結合性軌道は還元する前にすでに満たされている。そのため、還元電子は、反結合性軌道に收容される。よって、ロイコ染料 S-205 とスルホニルウレア顕色剤間の水素結合安定性が高ければ高いほど、安定性を崩すことは容易ではない。その結果、水素結合安定性が高い＝黒色発色能力が高いスルホニルウレア顕色剤の存在する状態ほど、発色複合体におけるフロンティア相互作用による安定化が大きくなるため CV 還元半波電位が大きくマイナス側にシフトする結果となる。

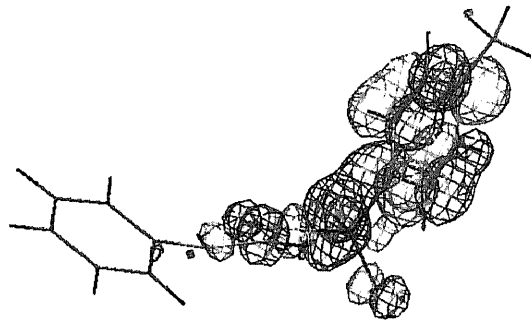


Figure 3-7 Results of the Win MOPAC Computation. (Compound 4 LUMO Energy =  $-0.8375$  eV)

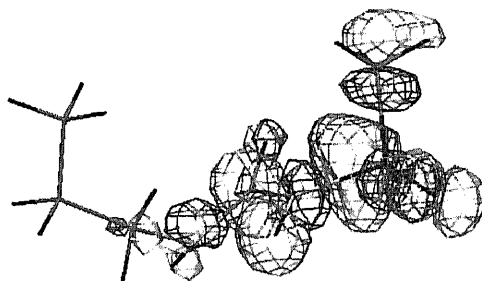
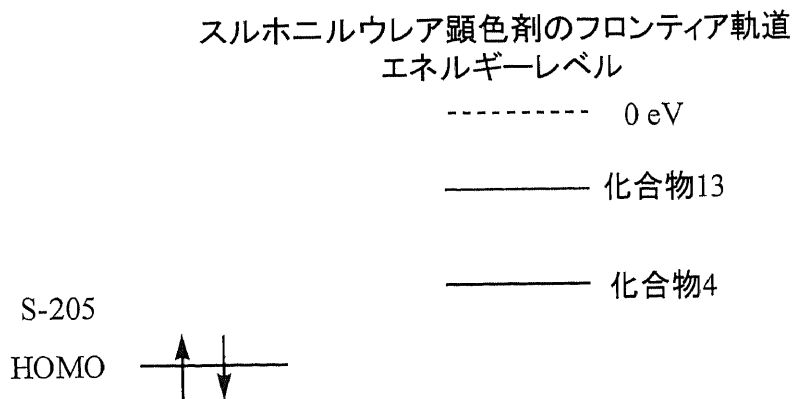


Figure 3-8 Results of the Win MOPAC Computation. (Compound 13 LUMO Energy =  $-0.6508$  eV)



そこで実際に LUMO 軌道エネルギーに関して、化合物 4 と化合物 13 に関して計算を行ったところ、それぞれのエネルギーは Figure 3-7, 3-8 のような結果となった。

化合物 4 のような顕色剤は、フェニル基部分と共役し、大きく非局在化するため化合物 13 に比べて LUMO エネルギーが低くなると考えられる。なお、S-205 の HOMO に関しては更なる計算による検討が必要であると考えられる。

この計算結果と先ほどのフロンティア軌道エネルギー図より、発色強度の強い顕色剤ほど LUMO エネルギーが低くなり、S-205 の HOMO と相互作用が強くなるため、発色複合体におけるフロンティア軌道相互作用による安定化が大きくなり、結果的に CV 波がよりマイナス方向にシフトすると考えられる。

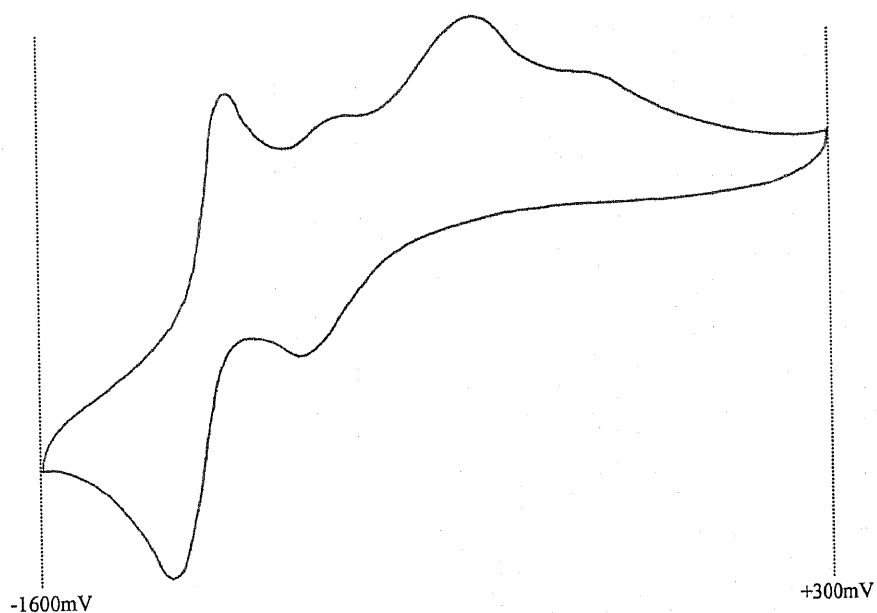
一電子還元により水素結合を形成する状況を観察する実験が報告されている中、水素結合形成状態から安定性を崩す状況を観察する CV 実験はまだまだ報告が少なく水素結合強度を判定する新規な方法であると考えられる。

### 3-7 実験項

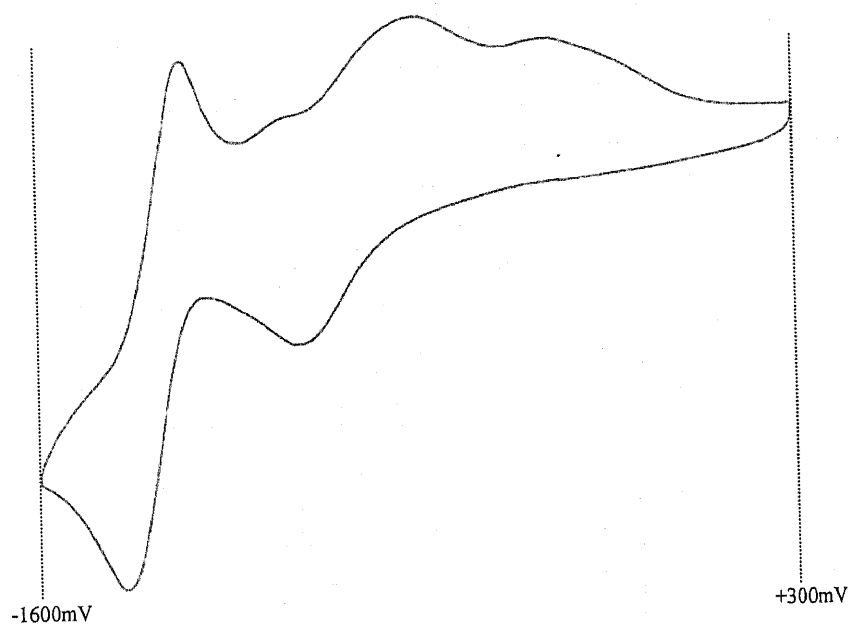
#### CV 測定<sup>12</sup>

CV 測定は HOKUTO DENKO HA-501 Potentiostat により測定を行なった。測定条件としては、ロイコ染料 S-205 10mM に各種スルホニルウレア顕色剤 5mM を混合し、溶媒 DMF に電解質として  $\text{NBu}_4\text{PF}_6$  0.1M、Scan rate : 50mV/s で測定を行なった。電極は作用電極として Pt Black 電極、参照電極として Ag/AgNO<sub>3</sub> 電極、対極として Pt 電極を用いた。電流レンジは 0.3mA で行なった。また、測定波は 1 試料に関して約 10 回 Scan を繰り返し、波形が安定したのを確認後実測を行なった。

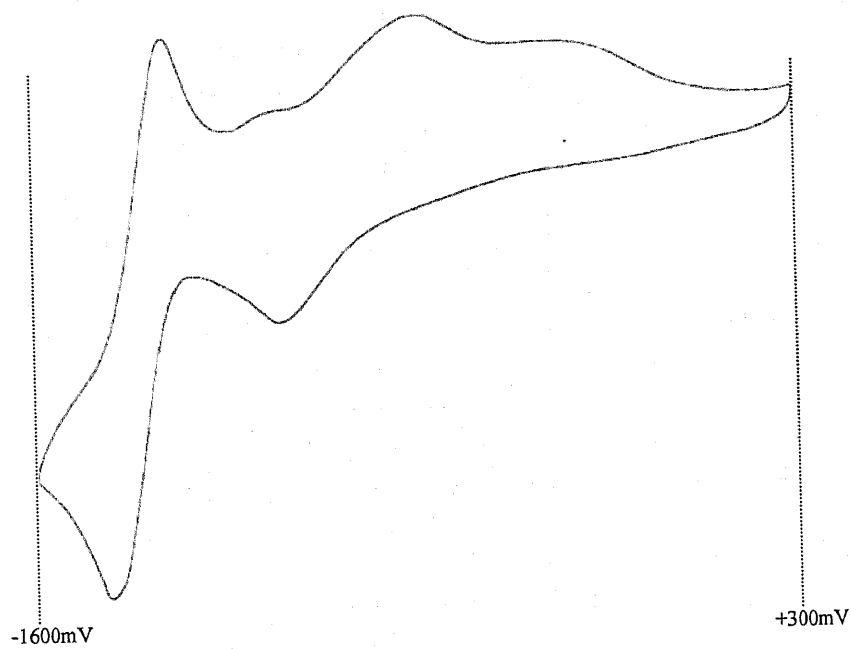
ロイコ染料 S-205 + Compound 1



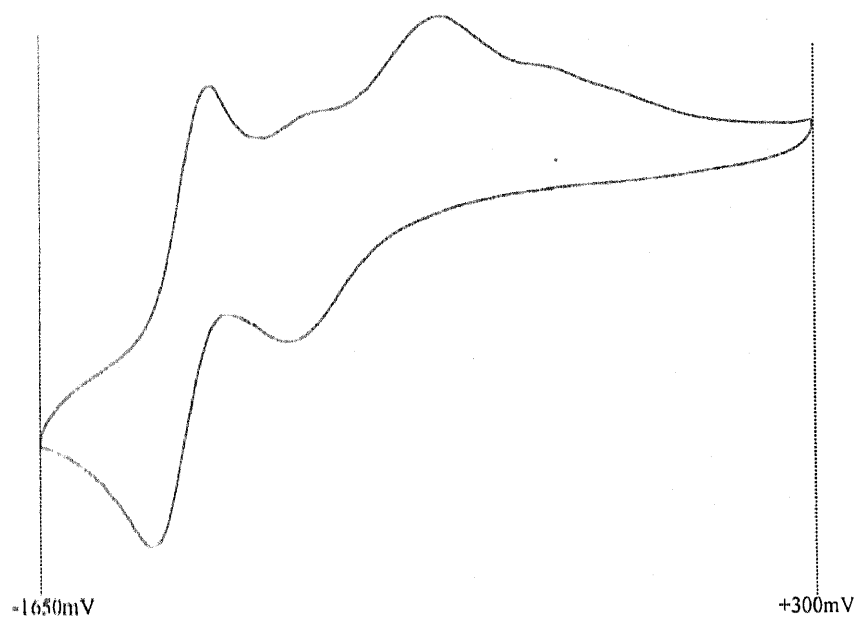
ロイコ染料 S-205 + Compound 2



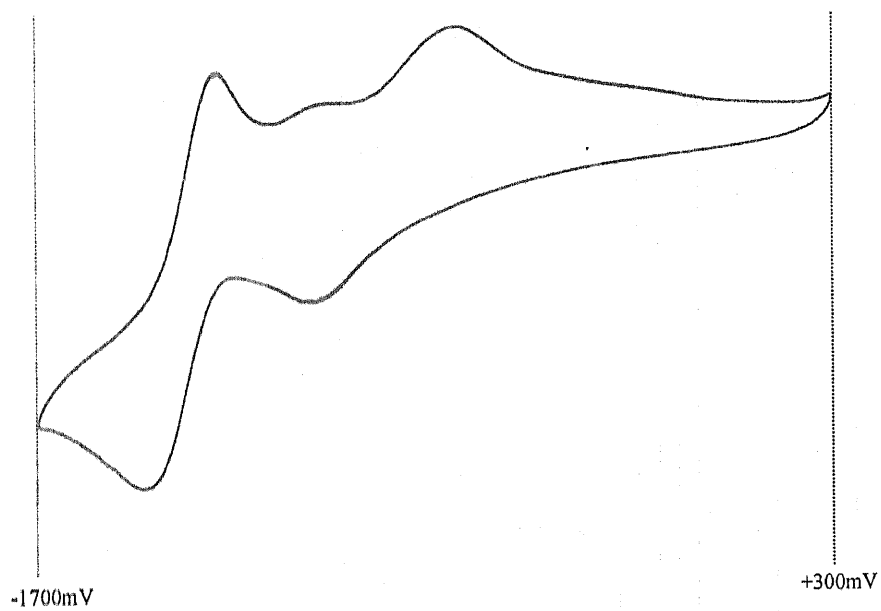
ロイコ染料 S-205 + Compound 3



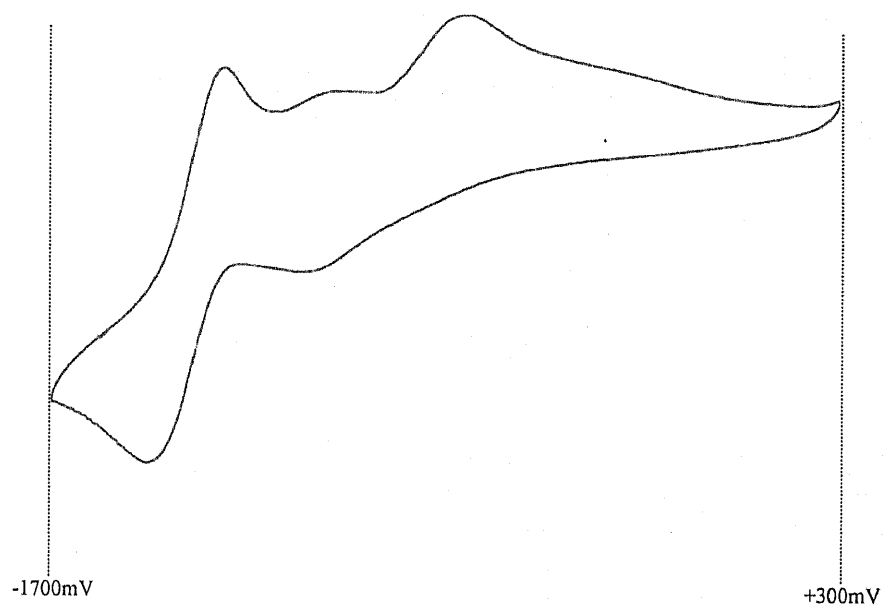
11子染料 S-205 + Compound 4



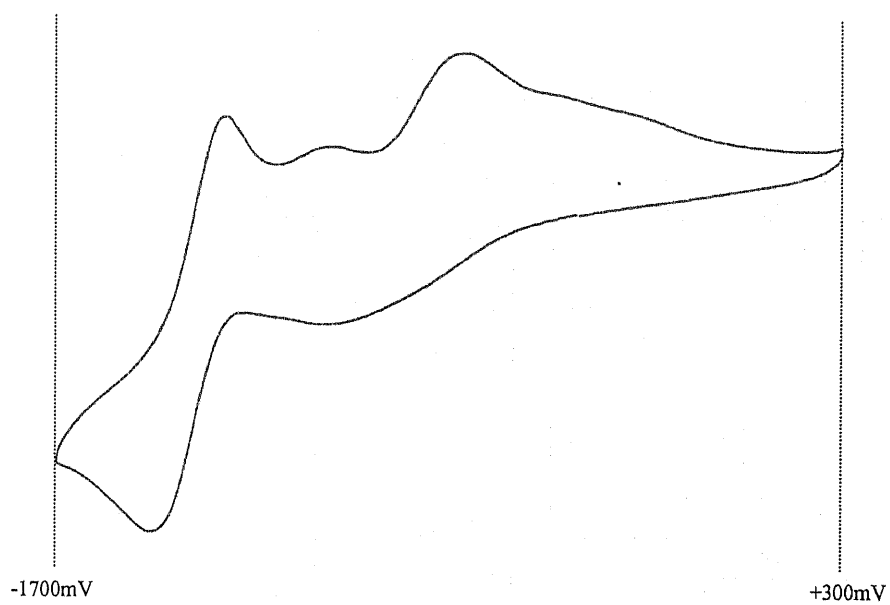
11子染料 S-205 + Compound 5



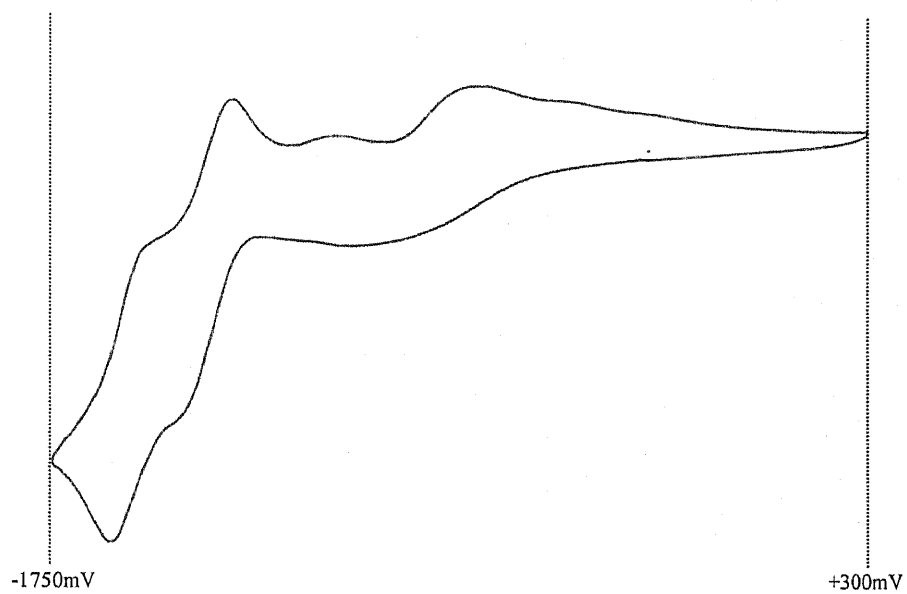
ロイコ染料 S-205 + Compound 6



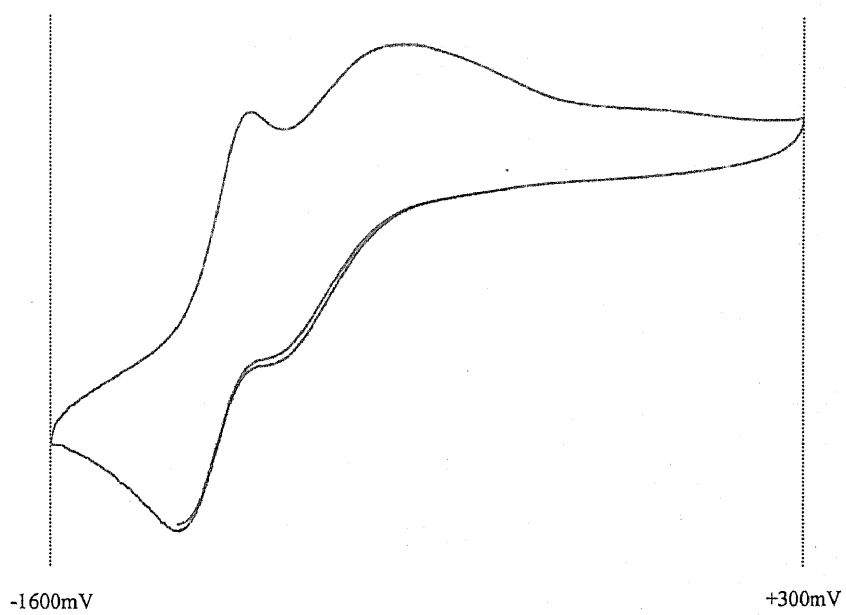
ロイコ染料 S-205 + Compound 7



ロイコ染料 S-205 + Compound 8

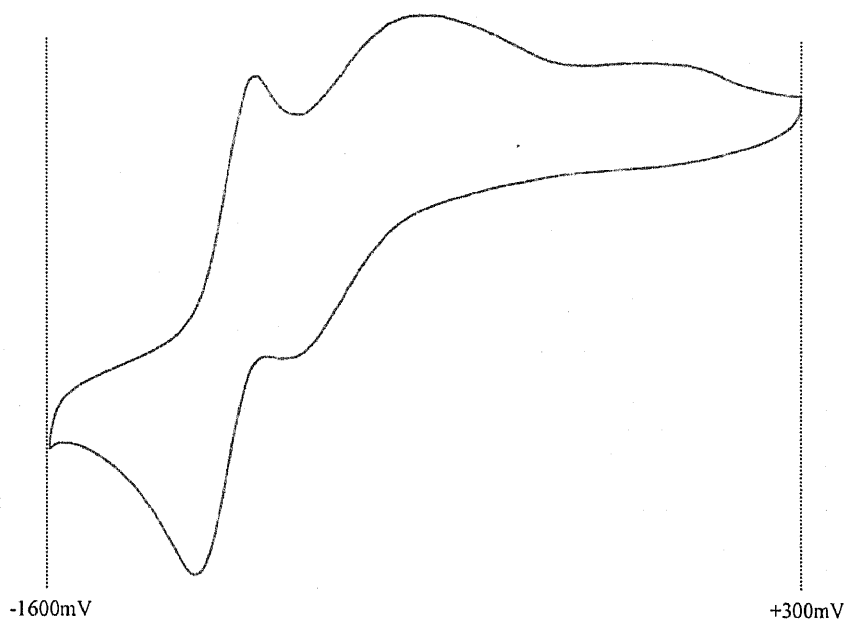


ロイコ染料 S-205 + Compound 11





ロイコ染料 S-205 + Compound 13



### 3-8 参考文献

- 1) 電気化学測定マニュアル基礎編 電気化学会 編(丸善株)
- 2) 電気化学の基礎 (技報堂出版)
- 3) J. Bu, N. Lilienthal, J. E. Woods, C. E. Nohrden, K. T. Hoang, D. Truong, D. K. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 6423.
- 4) C. C. Leonor, S. L. Martin, D. K. Smith, *J. Org. Chem.* **2005**, 70, 10817.
- 5) G. Cooke, V. M. Rotello, *Chem. Commun.* **2003**, 752.
- 6) T. P. Bender, J. F. Graham, J. M. Duff, *Chem. Mater.* **2001**, 13, 4105.
- 7) W. Zhu, Y. Xu, Y. Zhang, J. Shen, H. Tian, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2005**, 78, 1362.
- 8) G. Gokce, Z. Durmus, H. Tezcan, E. Kilic, H. Yilmaz, *Anal. Sci.*, **2005**, 21, 685.
- 9) G. Casalbore-Miceli, A. D. Esposti, V. Fattori, G. Marconi, C. Sabatini, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2004**, 6, 3092.
- 10) B. Cosimelli, D. Spinelli, F. Costanzo, D. Tonelli, L. Lamartina, M. C. Sarva, R. Seeber, *Tetrahedron.* **2001**, 57, 1857.
- 11) B. Uno, N. Okumura, M. Goto, K. Kano, *J. Org. Chem.* **2000**, 65, 1448.
- 12) All electrochemical experiments were performed on HOKUTO DENKO HA-501 Potentiostat. The electrolyte solution was prepared from  $\text{NBu}_4\text{PF}_6$  using spectroscopic grade *N,N*-dimethylformamide (0.1 M). A three electrode configuration was used with a Pt Black working electrode, a  $\text{Ag}/\text{AgNO}_3$  reference electrode and a platinum wire as the counter electrode. Scan rate is set to be  $50 \text{ mVs}^{-1}$ .  $\text{O}_2$  was removed from the electrolyte solution by bubbling  $\text{N}_2$  through the solvent for several minutes prior to making a measurement.

## 第 4 章

### 総括

本研究に関してまとめると、スルホニルウレア顔色剤および、スルホニルウレア顔色剤とロイコ染料 S-205 を使用した感熱紙に関して以下のようなことが解明されたと考えられる。

- ・ スルホニルウレア顔色剤を使用した感熱紙の高発色条件は発色因子に関して  
 $\alpha_2^H$ ・・・大きい  
 $|\Delta E_{1/2}|$ ・・・大きい  
スルホニルウレア顔色剤の2つのN-Hの $^1\text{H NMR}$ 化学シフト値・・・低磁場  
HPLC 順相シリカカラム保持時間・・・長い  
という条件が必要であると考えられる。
- ・  $^1\text{H NMR}$ と $\alpha_2^H$ の関係などから、特にCO側のN-HがSO<sub>2</sub>側のN-Hに比べて発色強度に対して影響が大きいと考えられる。
- ・ X線結晶構造解析の結果などから、構造的にはスルホニルウレア基の両端に結合する炭化水素基部分がフェニル基であることが望ましいと考えられる。スルホニルウレア顔色剤のLUMOエネルギー低  
⇒発色複合体におけるフロンティア軌道相互作用による安定化大  
⇒発色強度強
- ・ 今後、保存性と水素結合能力の関係に関して電気化学的手法(CV)によりさらなる検討が期待される。

高機能性感熱紙の発色因子の解明および構造化学的検討に関する研究においては研究当初、各スルホニルウレア顔色剤を使用した感熱紙の発色強度をpKaや $^1\text{H NMR}$ 化学シフト値、IR波数などと比較検討を行なっていたが、良い相関関係を見出すことができなかった。

しかし今回、Abrahamらのグループにより提案された水素結合ドナーパラメータ $\alpha_2^H$ の値をスルホニルウレア顔色剤に適用することにより $\alpha_2^H$ の値と $^1\text{H NMR}$ の化学シフト値および、HPLC順相カラム保持時間との間に良い相関関係を見出すことができた。また、X線結晶構造解析の結果などにより構造化学的検討も行なうことで、ロイコ染料S-205とスルホニルウレア顔色剤間で発色複合体を形成する際に発色に影響するであろう立体構造についても明らかにした。

さらに、ArylsulfonylureaとAlkylsulfonylureaを顔色剤を使用した場合、Arylsulfonylureaを顔色剤として使用した感熱紙がAlkylsulfonylureaを顔色剤として使用した感熱紙よりもなぜ発色強度が大きくなるのか、その原因についても理論化学的な面から考察を行なった。

電気化学的手法(CV)を用いた新規水素結合ドナー能力評価法に関する研究においては、今までに研究されていない新しい観点からスルホニルウレア顔色剤とロイコ染料に関して

調査・検討を行なった。CV 測定結果が従来報告されている水素結合形成シフトと逆方向にシフトし、研究当初は非常に理解に苦しんだ。

しかし、従来報告されている一電子還元による水素結合形成との違いに気づき、水素結合形成の安定状態から安定性を崩す状況を観察するという、今までにない反応過程を CV で観測できる新たな手法を見出すことができた。

CV 測定に関しては、今回はまだまだ研究の新たな方向性を見出したに過ぎないと考えられる。今後、未だ解明が不十分である保存性の面に関しても、CV によりさらなる検討を進めることにより化学的に解明されることを期待する。

## 謝辞

本研究は、榊原 和久 教授と榊 知明 助手のもと、2002年4月～2007年3月の間、横浜国立大学大学院博士課程前期、後期で行なった研究をまとめたものである。終始的確なご指導、御助言を賜りました榊原 和久 教授に深く感謝致します。そして、直接研究の指導をしていただき、御意見を賜りました榊 知明 助手に感謝致します。

さらに、本研究において御助言を頂いたり、試薬や機器、様々な貴重なデータを提供して下さった王子製紙(株)新技術研究所の高橋 義之 博士、瀬川 貴子 修士、王子製紙(株)新技術研究所の皆様にも深く感謝致します。

また、私の卒業研究の際の恩師であり、化学の道へと導いてくださった山本 忠 先生、田中 誠次 先生に深く感謝致します。

CVの測定、解析など電気化学測定の様々な面に関して、懇切丁寧な御助言を頂きました神谷 信行 教授に深く感謝致します。

X線結晶構造解析について御助力を賜りました山口 佳隆 助教授に深く感謝致します。

$^{15}\text{N}$  NMR 測定で御助力を賜りました末澤 裕子 助教授 (現 文部科学省)に深く感謝致します。

今まで指導していただいた研究室の先輩方、そして苦楽を共にしてきた研究室の皆様にも深く感謝致します。特に、実験の協力をしていただいた横山 圭一君、岩井 慧子さん、大平 賢利君、鈴木 大輔君、田口 拓哉君に感謝致します。

そして最後に、大学院 5年間の生活を精神面、経済面で支えてくれた両親に深く感謝致します。

川崎 加瑞範  
横浜国立大学大学院  
工学府 機能発現工学専攻  
物質機能解析化学コース  
榊原 研究室  
2007年

## 研究業績

### 投稿論文

1) Hydrogen Bond Donor Ability  $\alpha_2^H$  Is a Good Index for Finding an Appropriate Color Developer for the Molecular Design of Functional Thermal Paper.

K. Kawasaki, K. Sakakibara, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2007**, 80, 358.

2) Electrochemical Evaluation of Hydrogen Bond Donor Ability of Sulfonylurea Molecules by Cyclic Voltammetry.

K. Kawasaki, K. Sakakibara, *Chem. Lett.*, **2007**, 36, 216.

### 出願特許

発明の名称：「ラジカル捕集膜」特願 2006-068429 出願日 2006 年 3 月

発明者：蛸名 武雄\*、水上 富士夫\*、榊原 和久、川崎 加瑞範

(\* (独) 産業技術総合研究所)

### 学会発表

#### 口頭発表

1) 川崎加瑞範・末澤裕子・榊原和久・高橋義之

「スルホニルウレア分子の構造とロイコ染料との分子間相互作用の研究」

日本化学会第 84 春季年会 (H.16.3/26~29 会場：関西学院大学)

2) 川崎加瑞範・大平賢利・鈴木大輔・禅知明・榊原和久

「水素結合形成によるスルホニルウレア分子-ロイコ染料間の発色複合体生成」

第 35 回構造有機化学討論会 (H.17.9/9~10 会場：大阪市立大学)

3) 川崎加瑞範・大平賢利・鈴木大輔・禅知明・榊原和久

「感熱紙中で生成する黒色発色複合体の構造」

日本化学会第 86 春季年会 (H.18.3/27~30 会場：日本大学)

## ポスター発表

- 1) 田中誠次・川崎加瑞範・岸川圭希・幸本重男・山本忠  
「ニトロアルカンジアニオン類の位置選択的アルドール型付加反応の制御Ⅱ」  
日本化学会第 78 春季年会 (H.12.3/28~31 会場：日本大学)