

3P062

## フェニル酢酸エステル化した3-ヒドロキシフラボン類の合成とその分光学的性質

(愛知教育大<sup>1</sup>, 九大院理<sup>2</sup>) ○日野和之<sup>1</sup>, 廣瀬裕惟<sup>1</sup>, 平野幹周<sup>1</sup>, 中野博文<sup>1</sup>, 中島清彦<sup>1</sup>, 関谷 博<sup>2</sup>

【序】3-ヒドロキシフラボン類は、通常励起状態 ( $N^*$ ) と互変異性化励起状態 ( $T^*$ ) の間で励起状態分子内プロトン移動反応 (ESIPT) を示し、 $N^*$ 状態と $T^*$ 状態からそれぞれエネルギーが大きく異なる蛍光が観測される。3-ヒドロキシフラボンのフェニル基のパラ位にジエチルアミノ基を導入すると、励起状態でアミノ基からカルボニル基へ電荷移動 (CT) が生じて、 $N^*$ 状態が安定化される。この4'-*N,N*-ジエチルアミノ-3-ヒドロキシフラボン (DEHF) のヒドロキシ基をアルキル化した場合、その蛍光量子収率は、導入する官能基により大きく異なることが知られている。本研究では、導入する官能基としてフェニル酢酸を検討する。フェニル酢酸をエステル結合によりDEHFに導入したフェニル酢酸エステル (図1) は、ベンジル位のC-H結合の酸解離定数が大きいため、この部位のプロトンが近接するカルボニル基へ移動する可能性がある。そこで、フェニル酢酸のパラ位に電子求引/供与基を導入することによって、C-H結合の酸性度をコントロールしながら、様々なプロトン性や非プロトン性溶媒中で、吸収スペクトル、蛍光スペクトルを測定し、ESIPT反応の有無、および、溶質-溶媒分子間の相互作用について考察する。

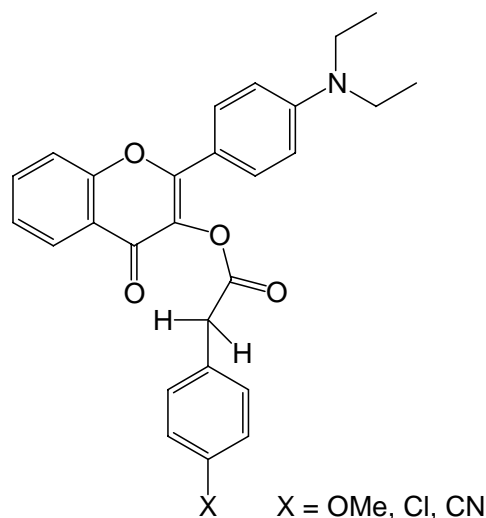


図1. DEHFのフェニル酢酸エステルの構造

【実験】*o*-ヒドロキシアセトフェノンと*p*-ジエチルアミノベンズアルデヒドを塩基性エタノール中で脱水縮合し、カルコンとした。引き続き、カルコンを過酸化水素水で酸化環化して、DEHFを得た。フェニル酢酸エステル化は、対応するフェニル酢酸を塩化チオニルで酸クロライドとして、DEHFと反応させることで行った。再結晶により得られた試料を9種類の分光分析用溶媒に溶解し、吸収スペクトルおよび蛍光スペクトルを測定した。

【結果と考察】クロロフェニル酢酸エステルとメトキシフェニル酢酸エステルの吸収スペクトルを比較すると、同一溶媒中でどちらもほぼ同じ最大吸収波長を示し、電子求引/供与基の違いによる吸収波長の変化は現れなかった (図2)。一方、最大吸収波長は溶媒の誘電率 (極性) によって最大で約40 nm レッドシフトした。これは、励起状態で大きなCTが生じるために分子の極性が増大し、より極性の高い溶媒中ほど溶媒和により

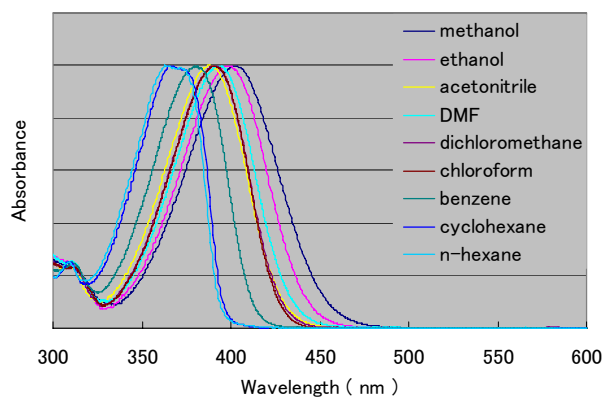


図2. クロロフェニル酢酸エステルの吸収スペクトル

エネルギーが大きく安定化することを示唆する。

励起波長を 400 nm に設定した蛍光スペクトルには、1つのブロードな発光バンドが見られ、最大蛍光波長が溶媒によって大きくシフトした(図 3, 4)。吸収スペクトルの場合と同様に、電子求引/供与基の違いによる蛍光波長の変化は現れなかった。

オンサガーモデルによると、最大蛍光波長と溶媒の誘電率の関係は (1) 式で与えられる。

$$\tilde{\nu}_{\max} = \tilde{\nu}_{\max}^0 - 2C_N \left( \frac{\epsilon_0 - 1}{2\epsilon_0 + 1} \right) \quad (1)$$

ここで、 $\tilde{\nu}_{\max}$  は最大蛍光波長、 $\epsilon_0$  は溶媒の誘電率である。 $C_N = (\Delta\mu)^2/a_0^3$  で与えられる定数で、 $\Delta\mu$  は基底状態と励起状態の間の双極子モーメントの変化、 $a_0$  は誘電体空孔半径である。

クロロフェニル酢酸エステルおよびメトキシフェニル酢酸エステルについて、(1) 式に基づいて、最大蛍光波長  $\tilde{\nu}_{\max}$  を誘電率で表される関数

$\left( \frac{\epsilon_0 - 1}{2\epsilon_0 + 1} \right)$  に対して示す(図 5, 6)。ここで、

プロトン性溶媒のデータを非プロトン性溶媒のそれと区別してプロットした。図から非プロトン性溶媒のデータが直線に乗り、オンサガーモデルに従うことが分かる。一方、プロトン性溶媒のデータはそれからわずかに外れている。これは、励起状態の安定化が主として溶媒分子の再配向をとまなう溶媒和相互作用によるものであり、プロトン性溶媒ではそれに水素結合相互作用が寄与しているためと考えられる。直線の傾きから求めた  $C_N$  の値は、クロロフェニル酢酸エステルで  $C_N = -4687 \text{ cm}^{-1}$ 、メトキシフェニル酢酸エステルで  $C_N = -4756 \text{ cm}^{-1}$  であり、ジメチルアミノヒドロキシフラボンの  $N^*$  発光に対する  $C_N = -4600 \text{ cm}^{-1}$  とほぼ同じ値であることが分かる。このことは、今回のサンプルの励起状態が無置換の系の  $N^*$  状態とそのキャラクターが類似しており、CT により極性が高い状態にあるというを示している。

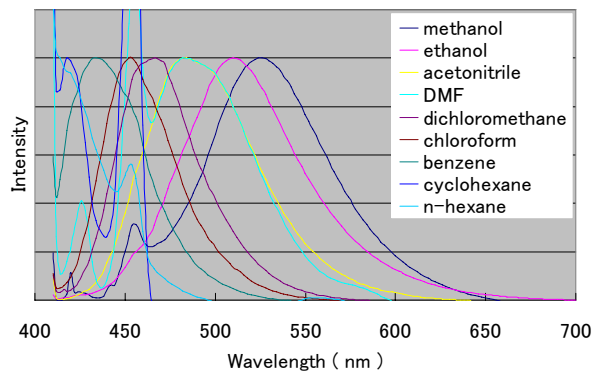


図 3. クロロフェニル酢酸エステルの蛍光スペクトル

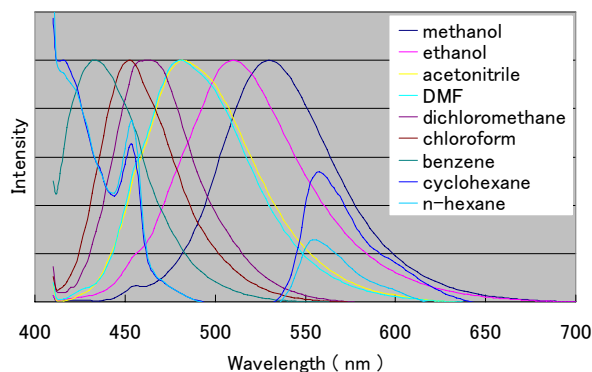


図 4. メトキシフェニル酢酸エステルの蛍光スペクトル

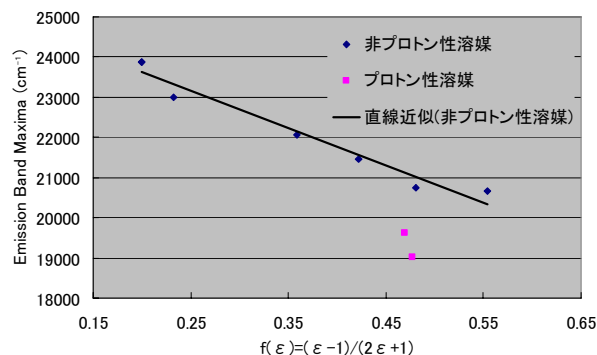


図 5. クロロフェニル酢酸エステルの最大蛍光波長 vs 誘電率関数

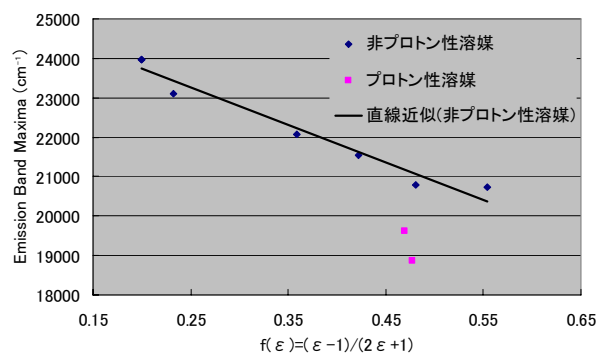


図 6. メトキシフェニル酢酸エステルの最大蛍光波長 vs 誘電率関数