

1P020

フェニル酢酸エステル化したジエチルアミノ-3-ヒドロキシフラボン類の 分光学的性質と加水分解反応

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

【序】ジエチルアミノ-3-ヒドロキシフラボン (DEHF) 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 (excited state intramolecular proton transfer, ESIPT) 反応を示し、 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。蛍光極大波長や蛍光強度比は分子の置かれた化学的環境に強く依存するため、そのプローブとしての応用が期待されている。本研究では、パラ位にシアノ基が結合したフェニル酢酸を3位のヒドロキシ基に導入する (図1)。シアノ基は強い電子求引基であり、ベンジル位のプロトンが近接するカルボニル基に移動する可能性がある。このシアノフェニル酢酸エステルの吸収スペクトル、蛍光スペクトルを様々な溶媒中で測定し、これまでに合成したクロロおよびメトキシフェニル酢酸エステルの測定結果と比較する。また、吸収スペクトル、蛍光スペクトルのpH変化を調べ、置換基の電子求引性/供与性や溶媒のプロトン性/非プロトン性、極性の違いによって、加水分解の反応性に違いがあるかどうかを検討する。

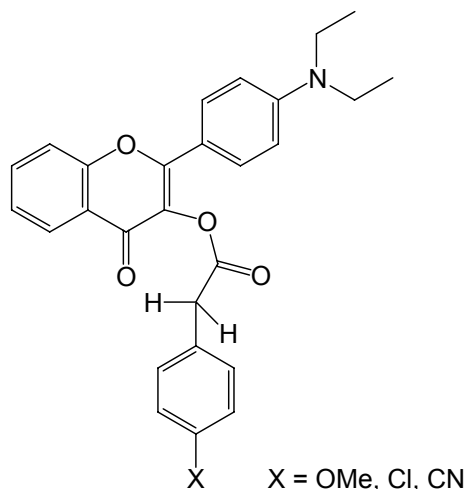


図 1. DEHF のフェニル酢酸エステルの構造

【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】シアノフェニル酢酸エステルの吸収スペクトルを測定した結果、溶媒によって最大吸収波長が約 30 nm 長波長シフトした。蛍光スペクトルに二重蛍光は観測されず、非対称な O-H-C 間でのプロトン移動は見られなかった。一方、溶媒の誘電率が大きいほど最大蛍光波長が長波長側へシフトした。クロロおよびメトキシフェニル酢酸エステルの測定結果と比較すると、電子求引/電子供与基の違いによる変化は小さく、発色団に対する影響は小さいと考えられる。DEHF の最大吸収波長は pH 3 および 10 でそれぞれ pH 7 の場合に比べて短波長および長波長シフトした。それぞれプロトン付加したカチオン種およびプロトン解離したアニオン種に起因する。メタノール溶媒中では、DEHF およびシアノ体は、pH を変化させたときにシフトが観測されたが、クロロおよびメトキシ体はほとんどシフトしなかった (図 2)。アセトニトリル溶媒中でも DEHF は、pH を変化させたときにシフトが観測されたが、クロロおよびメトキシ体はほとんどシフトしなかった。一方、シアノ体は pH を 7 から 10 に変化させたときに、シフトが観測された (図 3)。

ここでクロロ体、メトキシ体では、pH 10 の場合に時間とともに最大吸収波長が長波長側へシフトすることが分かった(図 4, 図 5)。シフトした後の最大吸収波長の値が DEHF に類似していることから、pH 10 の場合に加水分解が起こり、クロロ体、メトキシ体が、DEHF へ分解したと考えられる。シアノ体も pH 10 のときの最大吸収波長が DEHF に類似していることから、同様に加水分解が起きたと考えられる。シアノ体については吸収の時間変化は見られなかったため、加水分解反応速度がクロロ体よりも速いと考えられる。またクロロ体の吸収がシフトする時間は、メトキシ体の吸収がシフトする時間よりも短いことから、クロロ体はメトキシ体よりも加水分解の反応速度が速いことが分かる。

また、メタノール溶媒中では最大吸収波長のシフトが見られなかった。アルカリ性条件下でのベンジル位のプロトン解離とそれに引き続く加水分解反応においては、ローカルな置換基の影響が強く表れるため加水分解反応の速度は置換基の電子求引性が強いほど速いと考えられる。メタノール溶媒中で加水分解反応が観測されなかったのは、プロトン性溶媒であるメタノール分子がプロトン解離したフェニル酢酸エステル分子と水素結合を形成し、イオンペアを安定化させ加水分解反応を抑制したためと考えられる。

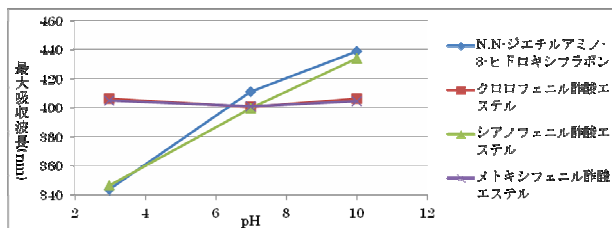


図 2. 最大吸収波長の pH 変化 (メタノール溶媒)

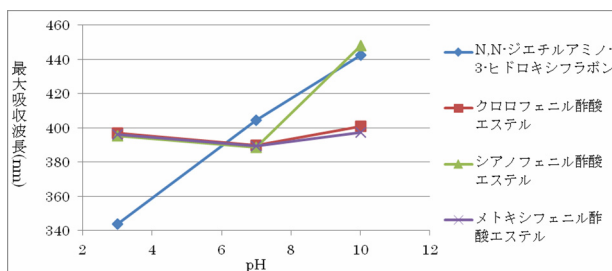


図 3. 最大吸収波長の pH 変化 (アセトニトリル溶媒)

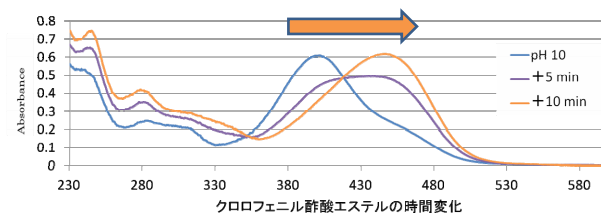


図 4. クロロ体の吸収スペクトルの時間変化 (pH=10)

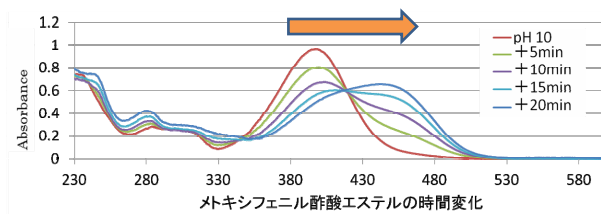


図 5. メトキシ体の吸収スペクトルの時間変化 (pH=10)

