

2P023

パラ位を置換した 3-ヒドロキシフラボン類の 結晶構造と分子内プロトン移動

(愛知教育大¹, 九大院理²) 日野和之¹, 佐々木雄亮¹, 中野博文¹, 中島清彦¹, 関谷博²

Crystal structure and intramolecular proton transfer reaction of 3-hydroxyflavone derivatives

(Aichi Univ. of Edu.¹, Grad. Sch. of Sci., Kyushu Univ.²) Kazuyuki Hino¹, Yusuke Sasaki¹,
Hirofumi Nakano¹, Kiyohiko Nakajima¹, Hiroshi Sekiya²

【序】 3-ヒドロキシフラボン誘導体は、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。無置換の3-ヒドロキシフラボン (3HF) は、非プロトン性溶媒中で励起するとすぐにESIPT反応を起こし T^* 状態に変化するため、 T^* 状態からの発光しか観測されない。一方、電子供与基であるジエチルアミノ基をフェニル基のパラ位に導入した4'-ジエチルアミノ-3HFの場合には、励起状態でジエチルアミノ基からカルボニル基へ電荷が移動し、 N^* 状態がより安定化するため、 N^* と T^* 状態の間に平衡が存在するようになる。本研究では、電子求引基であるニトロ基をフェニル基のパラ位に導入する (4'-ニトロ-3HF)。電子求引/電子供与基を導入して変化する3HFの電子状態の性質を分光測定で、構造パラメーターをX線結晶構造解析で調べ、プロトン移動がどのような影響を受けるか明らかにすることを目的とする。

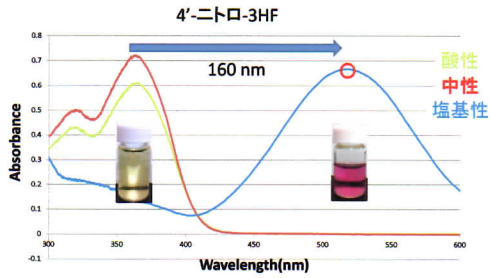
【実験】 *o*-ヒドロキシアセトフェノンと *p*-ニトロベンズアルデヒドを塩基性エタノール中で脱水縮合し、カルコンとした。引き続き、カルコンを過酸化水素水で酸化環化して、4'-ニトロ-3HFを得た。再結晶により得られた単結晶のX線結晶構造解析を行った。同時に、試料を分光分析用溶媒に溶解し、吸収スペクトルおよび蛍光スペクトルを測定した。

【結果と考察】 4'-ニトロ-3HFの吸収スペクトルを測定した結果、3HFと比較して、約 20 nm 長波長シフトした。4'-ジエチルアミノ-3HFでは約 60 nm 長波長シフトした。吸収スペクトルの pH 変化で特徴的だった点は、4'-ニトロ-3HFの最大吸収波長が、中性から塩基性条件に変わると約 160 nm も長波長シフトしたことである。4'-ジエチルアミノ-3HFでは、中性から酸性条件に変わると約 60 nm 短波長シフトした。これらは、それぞれ励起状態でアニオンまたはカチオンの電荷を分子全体に分散させるためであると考えている。

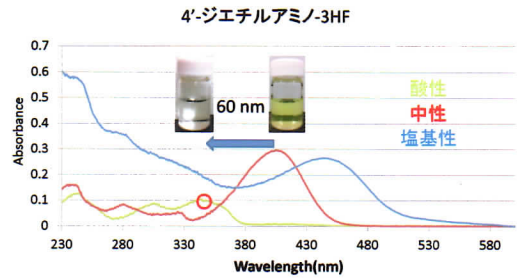
4'-ニトロ-3HFの蛍光スペクトルには、プロトン性溶媒であるメタノール中で N^* 状態からの発光が観測されたが、他のプロトン性溶媒中では T^* 状態からの発光しか観測されなかった。4'-ジエチルアミノ-3HFの場合には、すべてのプロトン性溶媒中において N^* 状態からの発光しか観測されなかった。3HFの場合には T^* 状態からの発光しか観測されないため、プロトン移動は、3HF > 4'-ニトロ-3HF > 4'-ジエチルアミノ-3HFの順で起こりやすいことが分かった。

X線結晶構造解析から、4'-ニトロ-3HFの結晶充填では、隣接分子間でフェニル環とクロメン環が π - π 相互作用していることが分かった。一方、4'-ジエチルアミノ-3HFでは隣接分子間でクロメ

ン環同士が π - π 相互作用している。分子内の水素結合距離を短い順に並べると、3HF の 2.193 Å、4'-ニトロ-3-HF の 2.261 Å、4'-ジエチルアミノ-3HF の 2.293 Å となる。水素結合距離の順序は蛍光観測によって明らかになったプロトン移動の起こりやすさの順序に一致する。以上のことからプロトン移動の起こりやすさは分子内の水素結合距離に関係していると考えられる。

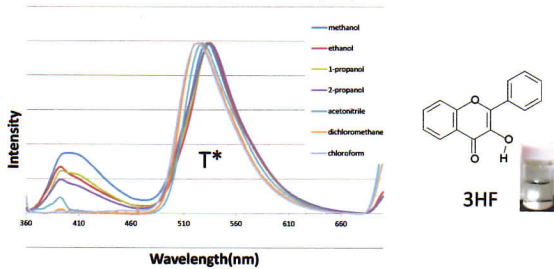


溶媒 アセトニトリル

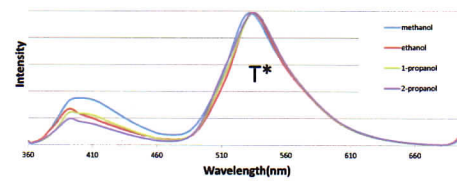


溶媒 アセトニトリル

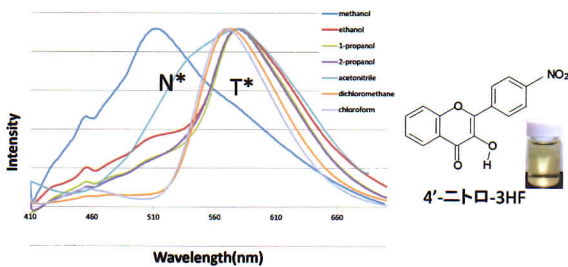
T*状態からの発光



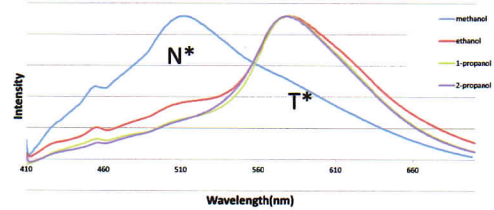
プロトン移動は阻害されず、T*状態から発光



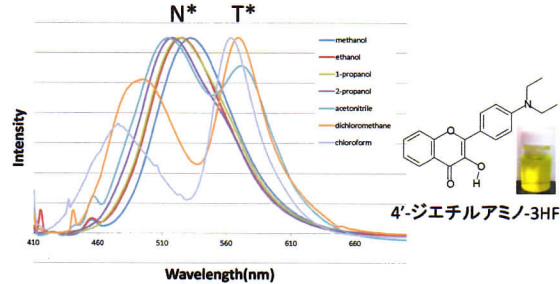
メタノール中ではN*状態からの発光で他の溶媒中ではT*状態からの発光



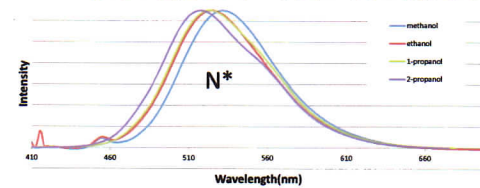
極性の最も高いメタノール以外のプロトン性溶媒中では4'-ニトロ-3HFのプロトン移動が阻害効果を上回る



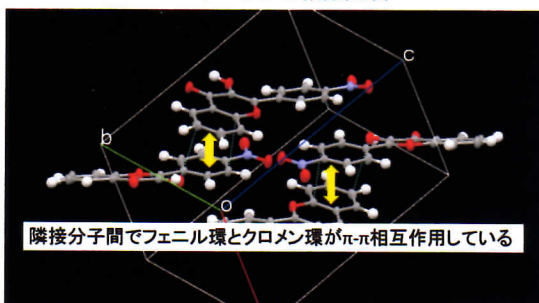
プロトン性溶媒中ではN*状態からの発光、非プロトン性溶媒では二重蛍光を示す



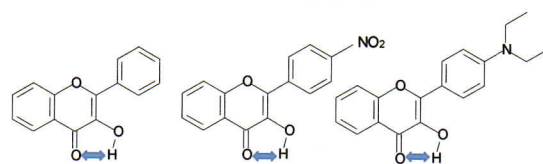
プロトン移動は阻害され、N*状態からしか発光しない



4'-ニトロ-3HFの結晶充填



分子内水素結合距離



$$2.193 \text{ \AA} < 2.261 \text{ \AA} < 2.293 \text{ \AA}$$

分子内水素結合距離の順序は蛍光観測で明らかになったプロトン移動の起こりやすさと一致する