

エラグ酸溶液への光照射によるクロミズムの発現とその反応メカニズム

(東北大院・工¹, 東北大・多元物質科学研究所²)

○徳富 尚志¹, 武田 貴志^{1,2}, 星野 哲久^{1,2}, 芥川 智行^{1,2}

Chromism and Reaction Mechanism of Ellagic Acid Solution by Photo Irradiation.
(Graduate School of Engineering, Tohoku University¹, Institute of Multidisciplinary
Research for Advanced Materials, Tohoku University²)

○Hisashi Tokutomi¹, Takashi Takeda^{1,2}, Norihisa Hoshino^{1,2}, and Tomoyuki Akutagawa^{1,2}

【序】 π 共役系分子であるエラグ酸は、主にラズベリーを始めとするベリー類に多く含まれるポリフェノール類で、抗酸化作用や抗癌性の作用を持つことが知られ (Figure 1)、抗癌剤としての研究が古くから活発になされている。機能性 π 電子材料の観点では、単結晶 X 線構造解析の結果から、 π スタック相互作用と水素結合相互作用が共存する興味深い分子系であると期待されるが、生理活性以外の基礎物性に関する知見はこれまで殆ど報告例が無い^[1]。本研究では、エラグ酸の THF 溶液が示す光反応についての検討を行った。光照射に伴うエラグ酸分子の構造変化に関与する官能基の同定から、光照射前後の分子構造に関する評価を行い、その反応メカニズムに関する考察を行った。

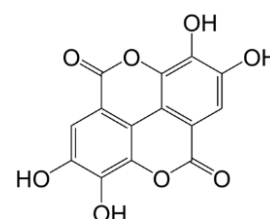


Figure 1. エラグ酸。

【実験】エラグ酸の THF 溶液の光照射時間に対する吸収スペクトル変化を評価した。濃度 250 μM のエラグ酸の THF 溶液を調整し、365 nm の紫外光を照射した。吸収スペクトルは、光照射したエラグ酸溶液を 30 分毎にサンプリングし、希釈する事で測定を行った。原料のエラグ酸および光照射後のサンプルの ¹H NMR 測定は、NMR チューブに直接光照射を行う事で測定した。

【結果・考察】エラグ酸の THF 溶液に光照射すると、溶液の色が無色透明から黄色へと変化し、それに対応した吸収スペクトルの変化が観測された (Figure 2)。光照射に伴い、エラグ酸の極大吸収波長である 367 nm のピークが減少し、新たに 403 nm に吸収極大を有するピークが出現した。

また、このスペクトル変化は 373 nm に等吸収点を有しており、光照射による化学平衡を伴う構造変化の存在が示唆される。新たに出現するピークはレッドシフトしている事から、HOMO-LUMO ギャップの減少が示唆される。403 nm のピーク強度を時間に対してプロットすると、およそ 300 分でその吸収強度が飽和する事がわかった。

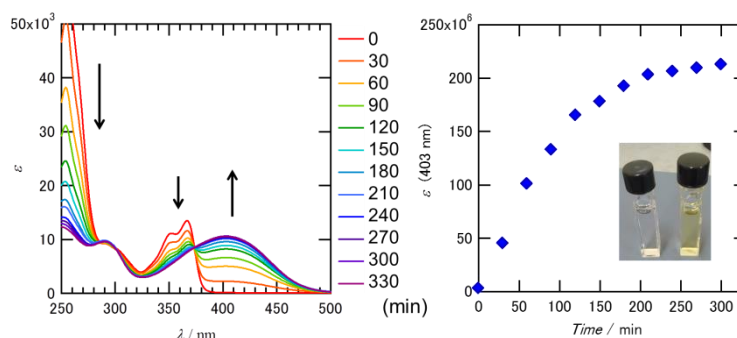


Figure 2. 光照射時間に伴う UV-vis スペクトル変化(左)および 403 nm のピーク強度の計時変化(右)。

構造変化に関与する官能基を同定するために、エラグ酸末端の水酸基を全てエステル化した誘導体を既報に従って収率75%で合成した (Scheme)^[2]。分子構造は、



Scheme. エラグ酸エステル体の合成。

¹H NMR および元素分析により同定した。エステル誘導体の THF 溶液に対する光照射前後の吸収スペクトルを Fig. 3 に示す。エラグ酸のエステル体は、光照射前後で吸収スペクトルに変化が現れなかった事から、エラグ酸の光照射による構造変化はエラグ酸分子末端の水酸基が関与していることが明らかとなった。光照射後のエラグ酸の ¹H NMR 測定を行った結果を Fig. 4 に示す。青いスペクトルが原料、赤いスペクトルが光照射後のスペクトルに対応している。光照射前では、7.4 ppm 付近に芳香族プロトンに由来するピークが出現し、光照射後では 7.2 および 7.5 ppm に分裂した。また、9.0 および 10.3 ppm 付近の水酸基に由来するピークは、光照射により 9.3 および 9.5 ppm へとシフトした。¹H NMR から、光照射により 2 つの水素原子が酸化されてキノン構造を形成し、且つ対称性が低下した分子構造の形成が示唆された。

以上の結果を元に、光照射による反応メカニズムについて考察した。エラグ酸は、キノン-ヒドロキノン対と同様な電子-プロトン移動過程を伴う状態変化が予想される (Figure 5)。キノン-ヒドロキノン対の場合、2 電子-2 プロトン移動過程による相互変換が可能であるが、エラグ酸の場合 4 電子-4 プロトン移動過程を伴う構造変化が予想される。また、中間状態には非常に複雑なラジカル種が存在すると予想される。¹H NMR スペクトルの結果から、光酸化反応に於ける 2 電子-2 プロトンが関与するキノン構造の形成が示唆される。反応後の分子構造について、更に詳しい評価結果を報告予定である。

【参考文献】

- [1] Wang, Hong, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2012**, 116, 4442.
 [2] J. Billard, et al. *J. Phys. France*, **1989**, 50, 539.

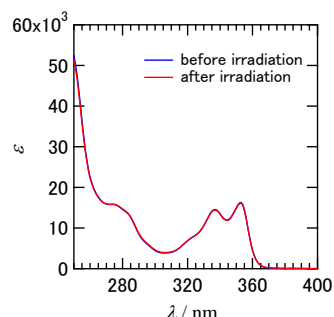


Figure 3. エラグ酸エステル体における光照射前後の UV-vis スペクトル。

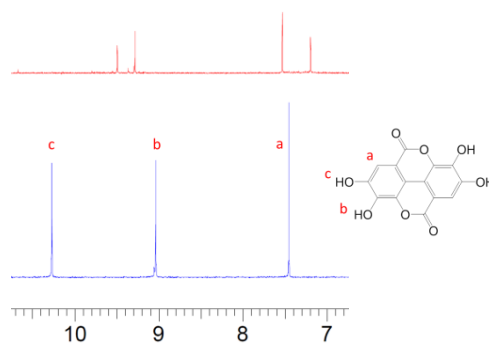


Figure 4. エラグ酸の光照射前(下)、光照射後(上)の ¹H NMR スペクトル。

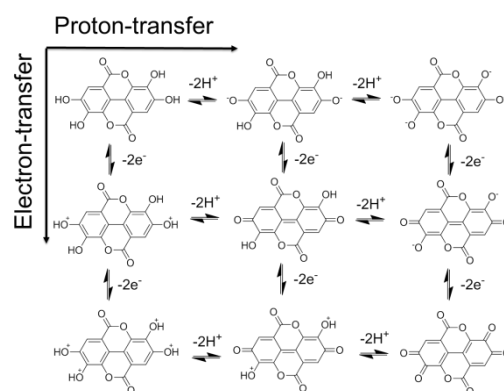


Figure 5. エラグ酸の酸化反応メカニズム。