

3P048

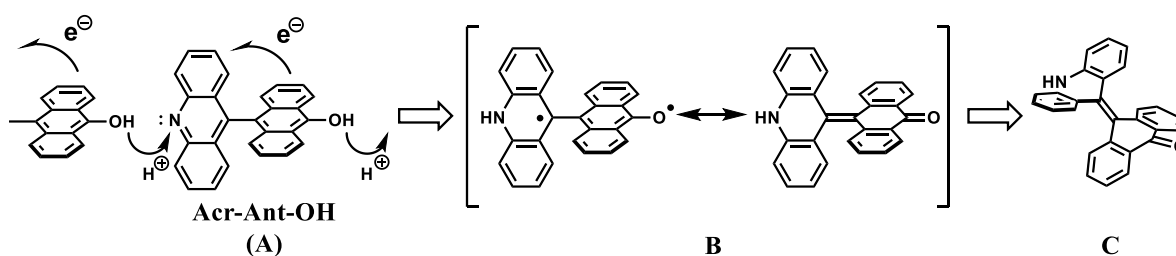
アクリジン・アンスラノールカップリング体における光誘起複合反応

(大阪大院・理) ○長町伸宏, 平尾泰一, 西内智彦, 久保孝史

Photo-induced chain-reaction of acridine-anthranol coupled molecule

(Osaka Univ.) ○Nobuhiro Nagamachi, Yasukazu Hirao, Tomohiko Nishiuchi, Takashi Kubo

【序論】光反応とは、電子基底状態にある分子が適切な波長の光を吸収することによって励起状態を生じ、その高いエネルギーに起因して発現する化学反応を指す。従来研究されてきた光反応はいずれも活性化障壁が低いために、逆反応も容易に生じて始状態に戻るといった特徴があった。一方、本研究では一つ一つは可逆であった光反応を複合的に発生させることで、単一過程ではなし得なかった特異な化学変化の実現を目的としている。そこで代表的な光反応である分子内電子移動^{*1}と励起状態プロトン移動 (ESIPT)^{*2}を組み合わせ、大きな活性化障壁を経て構造変化することが期待できる分子の設計を行った。対象とする **Acr-Ant-OH** は、電子・プロトンドナー性を持つアンスラノール部分と電子・プロトンアクセプター性を持つアクリジン部分が直交しており (**Scheme 1.A**)、HOMO 軌道はアンスラノール部分に、LUMO 軌道はアクリジン部分に局在化している。したがって、HOMO-LUMO ギャップに対応する波長の光で励起することでアンスラノールからアクリジンへの分子内電子移動が発現することが予想される。こうして生じた電荷分離状態 (CT 状態)ではそれぞれの部位の酸性度と塩基性度が高まるため、続いて分子間でプロトン移動が起き、ビラジカル状態が生じると考えられる。このビラジカル状態はねじれキノン型と共鳴にあり (**Scheme 1.B**)、最終的にバタフライ構造への変化 (**Scheme 1.C**)が期待できる。



Scheme 1. Acr-Ant-OH と期待する構造変化の機構

また現段階では溶液中での反応過程を対象としているが、将来的には隣接する分子間でのプロトン移動がより容易に進行すると考えられる固相状態、特に結晶についても注力し、目的とする複合反応、さらには結晶中の集団的な反応の実現を目指している。

【結果と考察】これまでに **Acr-Ant-OH** および溶解性を向上させた **Acr-Ant(Bu)-OH** (**Figure 1**. 左) の合成を達成した。これらの分子の希薄溶液中での吸光スペクトルおよび蛍光スペクトルから光励起状態からの分子内電子移動を確認したものの、電子移動後に生まれるアクリジンのラジカルアニオンが非常に高い還元力をもつため酸素や溶媒との副反応が優先してしまい、目的とするプロトン移動は発現しなかった。そこでアクリジン部位に電子求引基の **-CF₃**

基を導入することでアクリジンのラジカルアニオンの還元力を下げた **Acr(CF₃)-Ant(^tBu)-OH** (**Figure 1**.右) を新たに設計した。**Acr(CF₃)-Ant(^tBu)-OH** は **Figure 2**.に示したように、塩化メチレン・ヘキサン混合溶媒から再結晶を行うと、水素結合一次元鎖を構築した結晶として得られた。この化学修飾によって CT 状態での副反応を抑え、プロトン移動とそれに続く構造変化の発現が可能かどうかを検証する。

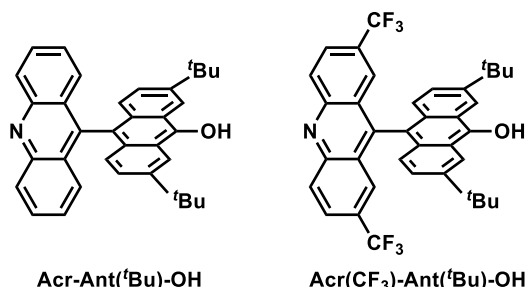


Figure 1. Acr-Ant-OH 誘導体

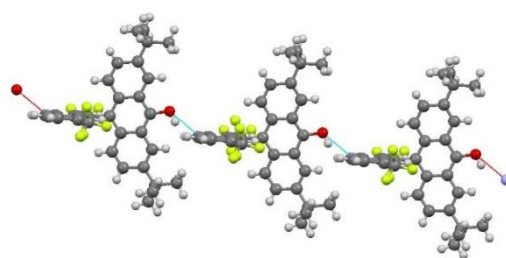


Figure 2. Acr(CF₃)-Ant(^tBu)-OH の X 線結晶構造 (SQUEEZE でヘキサン・塩化メチレン分子を除去)

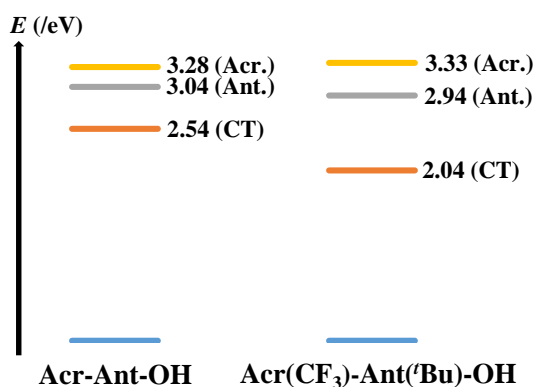


Figure 3. エネルギー図による比較 (B3LYP/6-31G**, Acr.と Ant.はそれぞれの LE)

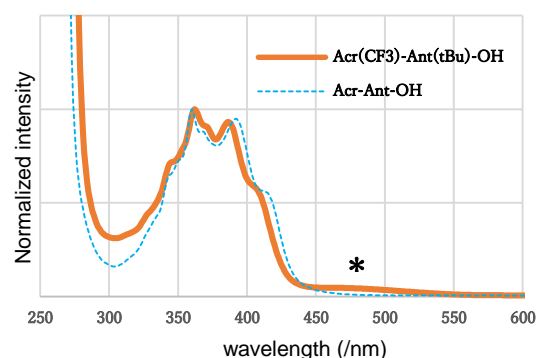


Figure 4. 紫外可視吸収スペクトルによる比較 (塩化メチレン溶液について測定)

Figure 3.に示した無置換体と置換体の計算結果を比較すると、-CF₃ 基の導入によって CT 状態のエネルギーが約 0.5 eV 低下していることがわかる。これに関連して **Acr(CF₃)-Ant(^tBu)-OH** の希薄溶液中における CT 状態からの蛍光が無置換体からさらに長波長シフトしており、実験的にもこの CT 状態の安定化を確認している。また **Figure 4**. * に示したように、置換体においては 450~550 nm に CT 吸収が現れており、アクリジン・アントラセンを局所励起 (LE) した状態を経由せず直接 CT 状態への光励起が可能であると考えている。現在は無置換体および置換体、そしてそれぞれの部分構造を持つ参照化合物の分光測定結果に基づいて、CT 状態からの緩和過程としてプロトン移動による安定化が有効な経路であるかを考察している。

【参考文献】

*1 Tai Jong Kaug *et al*, *Chem. Phys.*, **1990**, 149, 81-95

*2 Toshiaki Mutai *et al*, *J. Org. Chem.*, **2013**, 78, 2482-2489