

時間分解赤外分光で観る ヒドロキシカルコンとフラベノールのフォトクロミック反応

¹筑波大院数理, ²広島大理, ³広島大院理, ⁴広島大QuLiS
○近藤正人¹, 作田光¹, 岡澤一樹², 赤瀬大^{3,4}, 相田美砂子^{3,4}, 石橋孝章¹

Photochromic reaction of hydroxychalcone and flavenol monitored by time-resolved infrared spectroscopy

○Masato Kondoh¹, Akira Sakuta¹, Kazuki Okazawa², Dai Akase^{3,4}, Misako Aida^{3,4}, Taka-aki Ishibashi¹

¹ Graduate School of Pure and Applied Sciences, University of Tsukuba, ² School of Science, Hiroshima University, ³ Graduate School of Science, Hiroshima University, ⁴ Center for Quantum Life Sciences, Hiroshima University

【Abstract】 Photochromic reaction of hydroxychalcone and flavenol has been studied by time-resolved infrared (TR-IR) spectroscopy and quantum chemical calculations. Here, the photo-induced ring-opening reaction from flav-3-en-2-ol to *trans*-2-hydroxychalcone is discussed. A vibrational band due to a C=O stretching mode of an intermediate species, enol form of 2-hydroxychalcone, was detected at 1632 cm⁻¹ in TR-IR spectra obtained after photoexcitation of flav-3-en-2-ol. We also found that a vibrational band at 1664 cm⁻¹, where a C=O stretching mode of *trans*-2-hydroxychalcone appears, appeared immediately after the photoexcitation and increased in intensity upon depletion of the enol intermediate. The DFT calculation showed that the enol intermediate has no vibrational modes at around the 1664 cm⁻¹. These findings indicate that *trans*-2-hydroxychalcone is produced not only via the enol intermediate but also directly from flav-3-en-2-ol without via the enol intermediate.

【序】 カルコン誘導体やアントシアニン類は、植物の色素として天然に広く存在する。これらの間の反応はフォトクロミックであることが知られており、その最も単純な系が、*trans*-2-hydroxychalcone (Ct) と flavylum cation (AH⁺) の反応系である。着色過程では、まず、Ct が紫外光照射により閉環種 flav-3-en-2-ol (B) に変換され、続いて B が酸塩基反応により着色体 AH⁺ に変換される。着色過程が 1 s 以内に起きる一方で、消光過程は B から Ct への熱反応が律速となり、数週間かかる。しかし、B に紫外光を照射すると Ct に迅速に戻すことができる。この光開環反応の理解は、Ct と AH⁺ のフォトクロミック反応の制御のために重要である。これまでに、B からの光開環反応が enol 型中間体を経て起きる (図 1) ことが、紫外可視過渡吸収分光 (TA) 法により提案されている [1]。本研究では、時間分解赤外 (TR-IR) 分光により B から Ct への光開環反応を観測した。分子構造に敏感な振動スペクトルの時間変化を通して、中間体の構造や、紫外可視スペクトルでは検出が難しい中間体を捉えることを目指した。

【方法】 Ct の 10 mM アセトニトリル溶液に、紫外光 (354 nm) を照射して、B の溶液を得た。この溶液を 266 nm 光で励起後の IR スペクトルの時間変化を、AC 結合方式分散型 TR-IR 分光装置で測

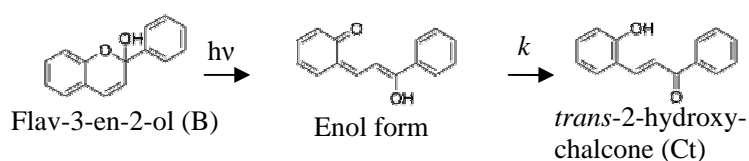


Fig.1. Scheme for photo-ring-opening-reaction of flav-3-en-2-ol

定した。量子化学計算には、DFT (B3LYP)、MP2 法を用い、基底関数として 6-31G(d)を用いた。

【結果・考察】 B および Ct の 1550-1700 cm^{-1} での IR スペクトルを図 2a および 2b にそれぞれ示す。B はこの波数領域に目立った振動バンドを示さなかった。一方で、Ct は、1664 と 1604 cm^{-1} に振動バンドを示した。これらのバンドを、CO 伸縮と CC 伸縮振動にそれぞれ帰属した。

B を光励起後の TR-IR 差スペクトルを図 2c に示す。TR-IR 差スペクトルは、光励起前後での IR スペクトルの差 (生成物-反応物) を示している。TR-IR 差スペクトルに現れた振動バンドは、光励起後に生じた生成物 (中間体も含む) のものを示している。

TR-IR 差スペクトルには 1664、1632、1604 cm^{-1} にバンドが観測された。どのバンドも光励起直後に現れ、数 μs の時間領域で、1664 cm^{-1} のバンドには強度の増大が、1632 と 1604 cm^{-1} のバンドには強度の減衰が、観測された。また、光励起 10 μs 以降の時間では、TR-IR 差スペクトルの形状や強度に時間変化が観られなかった。これは、B の光開環反応がこの時間で完了したことを示している。光励起 10 μs 以降のスペクトルは、Ct のもの (図 2b) とよく似ていた。このことは、B の光開環反応の最終生成物が Ct であることを明確に示している。1664、1632、1604 cm^{-1} でのバンド強度の時間変化を図 2d に示す。いずれも、 $A(v)\exp(-t/\tau)+C(v)$ の関数を用い、共通の時定数 $\tau=6.7 \mu\text{s}$ で再現された。この結果は、スペクトルの時間変化がただ一つの時定数で記述されることを示している。これを、Ct を生成する反応だと同定した。

光開環反応の機構を理解するには、Ct が生成する前の時間領域で現れた 1664、1632、1604 cm^{-1} のバンドの帰属が鍵となる。これらのうち、1632 cm^{-1} のバンドは、Ct のスペクトルには観られておらず、中間体に特徴的である。TA 法で提案されたスキームに基づき、このバンドを enol 中間体のものと帰属した。一方で、1664 と 1604 cm^{-1} のバンドは、Ct にも観られたことから、その帰属には主に二つの可能性が考えられる。一つ目の可能性として、TA で提案されたスキームにそのまま従うと、これらのバンドも enol 中間体のものと帰属される。しかし、enol 中間体と Ct の CO 基は異なる環境にあるため、振動バンドが現れる波数も異なると思うのが自然である。そこで、二つ目の可能性として、Ct と似た振動スペクトルを持つ中間体が、enol 中間体とは別に生じており、その振動バンドが光励起直後に観測された 1664 と 1604 cm^{-1} バンドであるという反応モデルが考えられる。

どちらの可能性が妥当なのかを検討するために、量子化学計算を行った。計算で確認されたいくつかの安定構造のうち、enol 種だけが 1632 cm^{-1} 付近に CO 伸縮振動モードを示すことが分かった。この結果は、1632 cm^{-1} バンドが enol 中間体に由来することを支持している。また、enol 種は、1664 cm^{-1} 近傍には振動モードを持たず、この波数に振動モードを持つのは Ct だけであることも分かった。この結果は、二つ目の可能性を支持している。すなわち、B の光励起後には、enol 中間体を経由して生じる Ct のほかに、B から直接生じる Ct があることを示唆している。

【参考文献】

[1] H. Horiuchi *et al.*, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 72, 2479-2435. (1999)

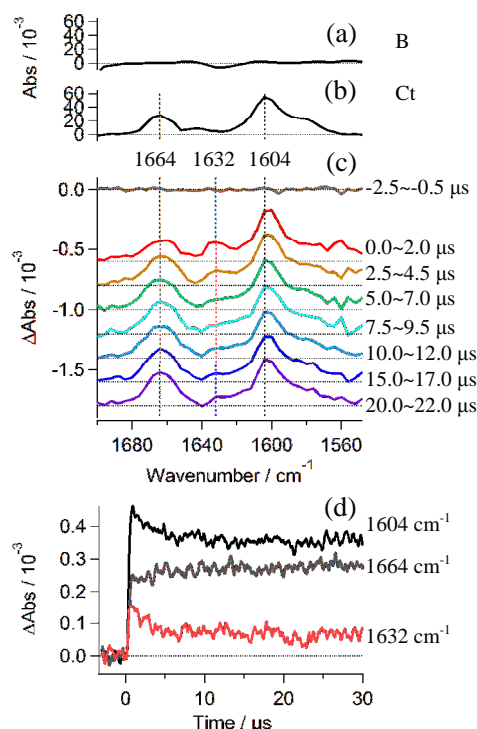


Fig. 2. (a, b) IR spectra of B and Ct. (c) TR-IR spectra after photoexcitation of B. (d) Time profiles of band intensity at 1664, 1632, and 1604 cm^{-1} .