1Pp079 ヒドロキシカルコン類縁体の光誘起水素移動反応の 時間分解赤外分光法による研究 (筑波大化・東大院理') 金田 芳・新井達郎・佐藤 伸'・濵口宏夫^{*}

【序】我々は 2'-ヒドロキシカルコン(HC)類の分子内水素原子移動をはじめとした水素結合部 位の光反応ダイナミクスを明らかにすると共に、分子の構造がこれらの光反応に及ぼす影響 を検討する目的で、ナフチル基を導入した各種の類縁体を対象とした研究を行ってきた。そ の結果、特に HC 類縁体 1 及び 2 が特異な光化学的挙動を示すことを明らかにした。



類縁体 1 は分子内水素原子移動反応に起因する顕著な光安定性を示す¹⁾。一方、類縁体 2 は、条件によっては容易に光環化反応を起こすことを見いだした²⁾。類縁体 1 については時間分解赤外分光法により、さらに詳細な光反応ダイナミクスを追跡し、報告している³⁾。

本研究では、類縁体 2 の分子内水素原子移動反応及び高効率な光環化反応について、各種測定 及び時間分解赤外分光法による検討を行ったので報告する。

【実験】光励起状態の反応追跡は、XeCl エキシマーレーザー308 nm 励起による紫外-可視過 渡吸収スペクトル測定及び Nd:YLF レーザーの3倍波(349 nm)励起による時間分解赤外スペ クトル測定により行った。

【結果と考察】2 のベンゼン中での吸収スペクトル及び 365 nm 光照射による変化を Fig. 1 に示す。光反応生成物の ¹H-NMR 及び ESI-MS スペクトル測定から、2 は光環化しフラバノン誘導体を生じることが明らかになった。



Fig. 1. Change of the absorption spectra of **2** on irradiation at 365 nm in benzene.

HC 類の光環化はよく知られた反応 であるが、化学光量計(トリスオキサ ラト鉄())酸カリウム硫酸水溶液) を用いた光環化量子収率測定を行っ た結果、2 は HC(Φ_{cyc.} = 0.0019)の約 10 倍(Φ_{cyc.} = 0.013)もの量子収率で反 応が進んでいることが示された。

この高効率な光環化反応の詳細を 明らかにするために、レーザーフラッ シュフォトリシスによる紫外-可視及 び赤外領域の過渡吸収スペクトル測 定を行った。 Fig. 2 に、ベンゼン中における過渡紫 外-可視吸収スペクトルを示す。450 nm をピークとする基底状態過渡種の吸収 が観測され、約 30 µs の時定数で減衰 していることがわかった。2 を光励起 すると、分子内水素原子移動が起こり、 それにより生じた C=C の回転が起こ り、*trans*-keto 型互変異性体を与え、 その吸収が過渡的に 450 nm に観測さ れたと考えられる。

過渡赤外スペクトル測定は、重アセ トニトリル中で行った。得られたスペ クトルを Fig. 3 に示す。

励 起 直 後 、 1630,1510,1350,1260 cm⁻¹ に吸収が観測された。これらはい ずれも 30 μs 程度の時定数で減衰した ことから、紫外-可視領域において観測 された *trans*-keto 型互変異性体に由来 するものと考えられる。

trans-keto 型互変異性体は光環化生 成物の前駆体として考えられている。 光環化反応をほとんど起こさない HC 類縁体1に関しては、trans-keto型に 相当する吸収は非常に弱いバンドとし てしか観測されなかった。本研究では、 2 の高効率な光環化反応ダイナミクス



Fig. 2. Transient UV-VIS absorption spectra of 2.



を明らかにする手がかりが得られたものとして、現在、さらなる検討を行っているところである。



[1] Kaneda, K.; Arai, T. Photochem. Photobiol. Sci., 2003, 2, 402.

[2] Kaneda, K.; Arai, T. Org. Biomol. Chem., 2003, 1, 2041.

[3] 金田 芳、新井達郎、佐藤 伸、濵口宏夫、分子構造総合討論会 2002 2P004