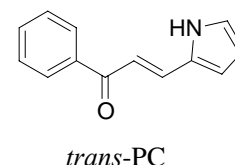


ピロール環を有するカルコン類縁体の分子内水素結合と 光異性化反応ダイナミクスの研究

(筑波大化) 金田 芳, 新井達郎

【序】分子内水素結合を有するオレフィンの特異な光化学的挙動を示すことで興味深い。例えば、ピロール環とピリジン環を連結したオレフィンにおいては、*cis*体のみが分子内水素結合を形成し、励起状態での分子内水素原子移動反応を起こすことにより、*cis*体から*trans*体への光異性化反応は抑制される(*trans*→*cis*光片道異性化反応)¹⁾。ピロール環を導入したヘミインジゴ誘導体は、*cis*、*trans*異性体間における分子内水素結合の有無に基づくフォトクロミズムを示す²⁾。また、*cis*、*trans*体共に分子内水素結合を形成する 2'-ヒドロキシカルコンは、励起状態における分子内水素原子移動反応を経由した*cis*→*trans*光片道異性化反応を起こす³⁾。このような背景から、本研究では分子内水素結合と炭素間二重結合の共存により発現する新規な光化学的特性を研究する一環として、カルコン骨格に含まれる芳香環をピロール環に置換した化合物(PC)を合成し、その光化学的挙動について、各種測定により検討を行った。

【実験】図に示す化合物(PC)について、各種反応量子収率測定及びレーザーフラッシュフォトリシスによる過渡吸収スペクトル測定を行った。



【結果・考察】Fig. 1 に *trans*-PC のベンゼン中における光照射による変化を示す。*trans*-PC は 367 nm をピークとする吸収スペクトルを与えたが、366 nm 光照射により光異性化反応を起こし、等吸収点を持ちながら長波長シフトを起こした。この変化は、ほぼ無色の溶液が濃い黄色になるため、肉眼でも容易に確認することが出来る。生成した *cis*-PC は分子内水素結合を形成し、吸収スペクトルの大幅な長波長シフトを起こしたと考えられる。

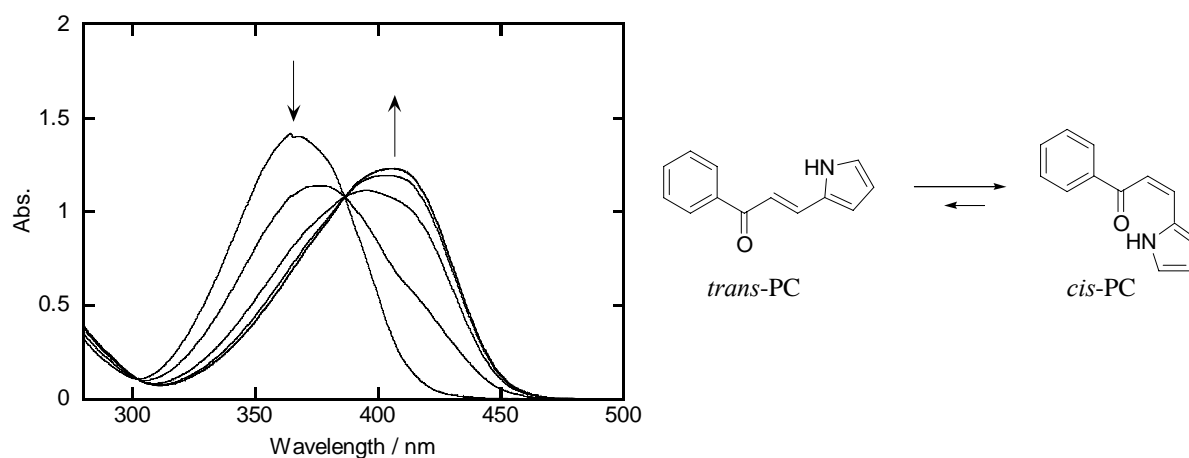


Fig. 1. Change of the absorption spectra of *trans*-PC on irradiation at 366 nm in benzene.

Fig. 2 に *trans*-PC 及び *cis*-PC の重アセトニトリル中における IR スペクトルを示す。高波数領域に現れる N-H(pyrrrole)伸縮振動に着目すると、*trans*-PC では 3348 cm^{-1} にはっきりとしたシグナルが観測されたが、*cis*-PC においては 3200 cm^{-1} 付近にブロードなシグナルとして観測された。このことから、*cis*-PC のみ分子内水素結合を形成することが支持された。

PC の光異性化反応を含む励起状態での挙動については、量子収率測定及び過渡吸収スペクトル測定を行い検討した。

Fig. 3 に XeCl エキシマーレーザー 308 nm 光励起により得られた *trans*-PC の過渡吸収スペクトルを示す。ベンゼン中、Ar 下において 550 nm をピークとする一成分の吸収が観測され、約 $2\text{ }\mu\text{s}$ という寿命で減衰することがわかった。空気下においてこの吸収は 200 ns 程度の寿命を示したことから、励起三重項状態に帰属された。項間交差の量子収率 Φ_{isc} は、ベンゾフェノン ($\Phi_{\text{isc}} = 1$) を標準物質として *trans*-PC の β -カロテンへのエネルギー移動速度定数を見積もることにより、 $\Phi_{\text{isc}} = 0.56$ と求められた。

異性化量子収率 $\Phi_{\text{t c}}$ は、化学光量計としてトリスオキサト鉄(III)酸カリウムを用いて測定した。その結果、Ar 下においては $\Phi_{\text{t c}} = 0.58$ という高い量子収率を示した。また、この時の光定常状態比は、 $([\textit{trans}\text{-PC}] / [\textit{cis}\text{-PC}])_{\text{pss}} = 22 / 78$ であった。一方、空気下における異性化量子収率は $\Phi_{\text{t c}} = 0.33$ であった。このことから、*trans*-PC の光異性化反応は励起一重項と励起三重項の両方の状態を経由して進行することが示唆された。

References

- [1] M. Obi, H. Sakuragi, and T. Arai, *Chem. Lett.*, **1998**, 1153.
- [2] M. Ikegami and T. Arai, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **76**, 1783 (2003).
- [3] Y. Norikane, N. Nakayama, N. Tamaoki, T. Arai, U. Nagashima, *J. Phys. Chem. A*, **107**, 8659 (2003).

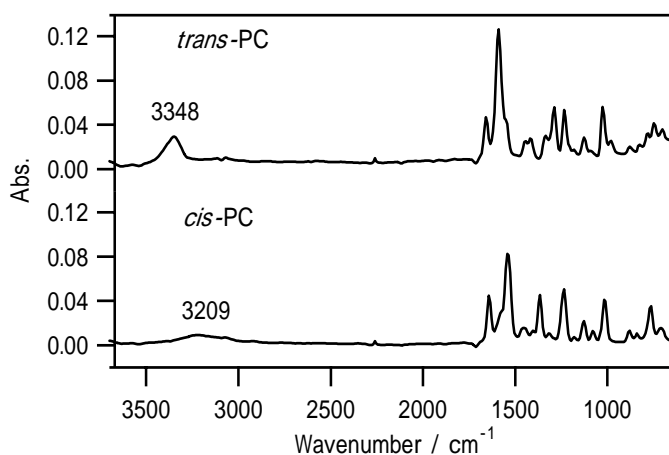


Fig. 2. Infrared spectra of *trans*-PC and *cis*-PC in acetonitrile- d_3 .

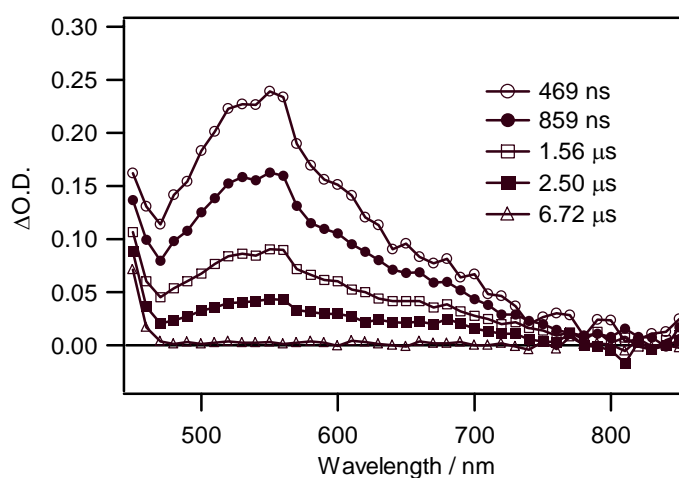


Fig. 3. Transient absorption spectra of *trans*-PC in benzene under Ar.