P-54

基礎科学

4-(Bromomethyl)-7-(diethylamino)coumarin の光反応機構：C-Br 結合開裂によるラジカル種及びトリプレットカチオン種の生成

■ はじめに

7位に電子供与性基をもつ4-メチルクマリンは，1984年にGivensらによって報告されてから[1]，光解離性保護基(PPG)として40年以上研究されてきた．その中でも，7-ジエチルアミノ-4-メチルクマリン(DEACM)は，可視光領域に吸収を持ち，吸光係数も高いことからPPGとして盛んに用いられてきた[2]．4位に脱離基(X)を導入したDEACM-Xは光照射によってC-X結合がヘテロリシスに開裂し，X^-とカルボカチオンCを発生すると考えられてきた(Fig.1)．

興味深いことに，その光反応中間体Cが，基底三重項(C-T)を取ることが量子化学計算の結果から示唆された[3]．これを踏まえ，本研究では，脱離基Xに臭素(Br)を導入したDEACM-Brの光反応性を調査することで，C-Tのような光反応中間体の同定を行い，その光反応機構の全体像を明らかにすることを目的とした．DEACM-Brの反応は，低温でのIR，EPR測定，過渡吸収分光分析，生成物分析によって調査した[4]．

[1] Givens, R. S.; Matuszewski, B. J. Am. Chem. Soc. 1984, 106, 6860-6861.
[2] Weinstain, R.; Slanina, T.; Kand, D.; Klán, P. Chem. Rev. 2020, 120, 13135−13272.
[3] Albright, T. R.; Winter, A. H. J. Am. Chem. Soc. 2015, 137, 3402−3410.
[4] Takano, M; Abe, M. Org. Lett. 2022, 24, 2804−2808.

■ 活動内容

1. 低温EPR，IR測定

低温EPR，IR測定の結果からはラジカル種Dが観測された．Dは，C-Br結合のホモリシス開裂，またはヘテロリシスに開裂した後に生じたC-TへのBr-からの一電子移動によって生成したと考えられる．

2. 過渡吸収分光分析

過渡吸収分光分析は室温，アセトニトリル(ACN)中，Ar，Air，O_2雰囲気下で測定を行った．

Ar下において，320と550 nmに特徴的な過渡吸収が，観測され，320 nmでは2成分，550 nmでは1成分の減衰過程が確認された．また，390 nmでは2成分の立ち上がりが観測された．320 nmのより大きい速度定数k = 5.0 × 10^4 s^{-1}と550 nmの速度定数は同程度であり，同じ過渡種に由来すると考えられる．これらはいずれも酸素によるクエンチが確認され，過渡吸収スペクトルは，量子化学計算によって得られたDEACM-Brの励起三重項種(T_1)の吸収スペクトルと良い一致を示した．また，原料への戻り過程に対応すると考えられる390 nmの立ち上がりの速度定数(k = 5.3 × 10^4 s^{-1})も，320 nmと550 nmの速度定数とほとんど同じであり，T_1からS_0への戻りに対応すると考えられる．320 nmと390 nmのより小さい速度定数を持つ成分はラジカルトラップ剤である2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-oxyl (TEMPO)を添加した条件での実験，量子化学計算の結果からDに由来すると帰属した．

3. 光反応生成物分析

光反応生成物分析は酸素条件下，TEMPO添加条件下について詳しく調査した．どちらの条件下でもDまたはC-Tが酸素，またはTEMPOでトラップされて生成したと考えられる生成物が確認された．その中で，特にTEMPO添加条件下で得られた化合物4, 5はC-TとTEMPO間での特有の反応であることが考えられた．C-Tでは7位のジエチルアミノ基がラジカルカチオンになっており，α位の水素が引き抜かれやすくなっていることに着目し，化合物4, 5がC-Tの生成を示唆する強い証拠であると結論付けた(Fig.2)．

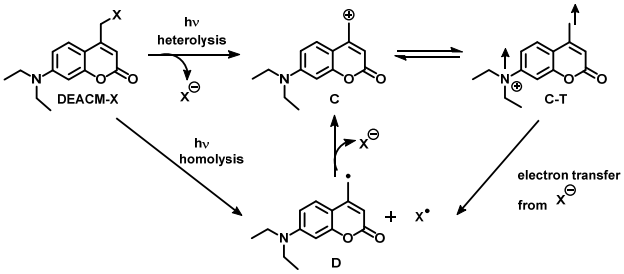

Fig. 1 DEACM-X の光反応による C, C-T, D の生成

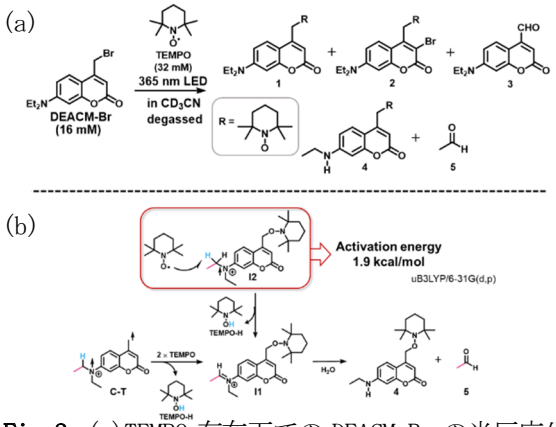

Fig. 2 (a) TEMPO 存在下での DEACM-Br の光反応生成物 (b) 化合物 4, 5 の生成機構

代表発表者　高野　真綾(たかの　まあや)
所　　属　広島大学大学院　先進理工系科学研究科
基礎化学プログラム　反応有機化学研究室
問合せ先　〒739-8526
広島県東広島市鏡山1丁目3番1号
d212867@hiroshima-u.ac.jp

■キーワード：(1) 光解離性保護基
(2) 光反応機構
(3) 三重項性カルボカチオン