

メチレンシクロプロパン誘導体の 「励起状態C-C結合開裂—発光」の発見

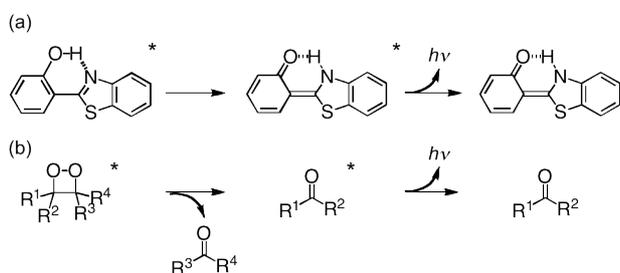
A Discovery of an "Excited State C-C Bond Cleavage–Emission"
of Methylenecyclopropane Derivatives

大阪府立大学大学院工学研究科 松井康哲・木戸大希・太田英輔・池田 浩
Graduate School of Engineering, Osaka Prefecture University
Yasunori MATSUI, Taiki KIDO, Eisuke OHTA, Hiroshi IKEDA

Upon laser flash photolysis of 2-(4-benzoylphenyl)-2-phenyl-1-methylenecyclopropane (**3**), fluorescence from the corresponding excited biradical $^3\mathbf{4}^{**}$ is observed. Mechanistic studies by using laser flash photolysis (LFP) reveal that $^3\mathbf{4}^{**}$ is directly generated from $^3\mathbf{3}^*$ via an “excited state C–C bond cleavage”. In this topic, we describe intriguing photochemical and photophysical properties of **3** obtained by employing a two-color two-LFP technique.

1. はじめに^{1,2}

光による結合開裂反応として、カルボニル化合物の α 開裂反応や光脱窒素反応など、数多くの例³が知られている。しかし、光による結合開裂を経て別の構造をもつ励起状態が生成し、さらに発光までの反応系としては、2-(2-ヒドロキシフェニル)ベンゾチアゾールなどの励起状態分子内プロトン移動 (ESIPT) 蛍光 (Scheme 1a)⁴やジオキセタン誘導体の化学発光 (Scheme 1b)⁵など、数例が知られているのみである。



Scheme 1. Exemplars for bond cleavage–emission systems: (a) ESIPT fluorescence of 2-(2-hydroxyphenyl)benzothiazole and (b) chemiluminescence of dioxetane.

一方、我々はこれまで、メチレンシクロプロパン (MCP) 誘導体 (**1**など, Chart 1) から発生する励起三重項状態のトリメチレンメタン (TMM) ビラジカル ($^3\mathbf{2}^{**}$ など) を発光材として利用する「有機ラジカルEL」の研究を行ってきた^{6,7}。その過程で最近、MCP誘導体への光照射で発生する励起三重項MCPの環開裂によって、励起三重項TMMが直接発生し、これが発光する現象を偶然に見出した。これは結合開裂が関与するものとしては上記に次ぐ新しい発光系であり、特に励起状態においてC–C結合が開裂し、発光するので、我々は「励起状態C–C結合開裂—発光」と名付けた²。本稿では、この発見に至る諸経緯について、二色二光子のレーザーフラッシュフォトリシス (LFP) を用

いた実験の結果とともに述べる。

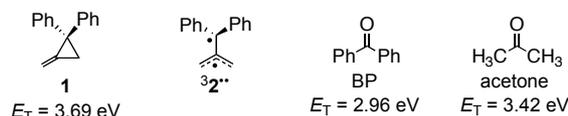


Chart 1. Structures of substrates and prototypical sensitizers.

2. 背景と分子設計

発光材としての $^3\mathbf{2}^{**}$ の性能を評価するためには、その蛍光量子収率 (Φ_{FL}) や蛍光寿命 (τ_{FL}) を決定することが必須である。しかし、 $^3\mathbf{2}^{**}$ は室温では短寿命であるため、それらの値を通常の方法で決定することはできない。そこで我々は、溶液中における**1**とアクセプターの光誘起電子移動 (PET) 反応により $^3\mathbf{2}^{**}$ を発生させ、さらに $^3\mathbf{2}^{**}$ をレーザーで励起して $^3\mathbf{2}^{**}$ を発光させるといふ、ダブルLFPを用いた検討を行ってきた。しかし、 $^3\mathbf{2}^{**}$ を光励起しても、系中に存在するアクセプターとの電子移動が起こり、 Φ_{FL} を正確には評価できないことが明らかとなり、PET以外のTMMビラジカル発生法を確立する必要が生じた。そこで、我々は光反応の原点に立ち返り、三重項エネルギー移動反応により $^3\mathbf{2}^{**}$ を発生させ、その光励起による $^3\mathbf{2}^{**}$ の発生を検討することにした。

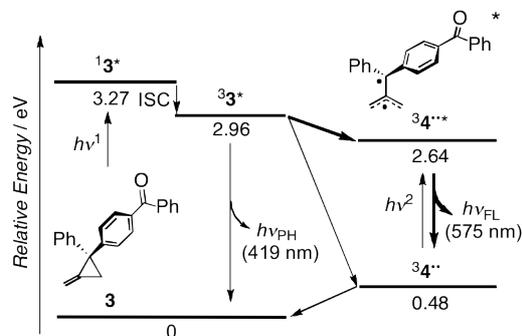


Fig. 1. An energy diagram for overall processes of the “excited state C–C bond cleavage–emission” system of **3**.

TMMビラジカル (${}^3\mathbf{4}^{**}$, Chart 1) の前駆体であるジフェニルメチレンシクロプロパン ($\mathbf{1}$) の三重項エネルギー準位は $E_T = 3.69$ eV と非常に高く、三重項増感剤としてベンゾフェノン (BP, Chart 1, $E_T = 2.96$ eV⁸) やアセトン ($E_T = 3.42$ eV) を用いて、その分子間三重項エネルギー移動反応を行うことはできない。そこで、 $\mathbf{1}$ に直接ベンゾイル基を導入することで、分子内エネルギー移動反応が進行するよう、MCP誘導体 $\mathbf{3}$ (Fig. 1) を設計した。以下に示すとおり、この分子設計により直接光照射による高効率なTMMビラジカルの発生が可能であることが明らかとなった。

3. 結果と考察

3.1 光物理特性

ベンゼン中において、 $\mathbf{3}$ は 340 nm 付近に BP 由来の吸収帯を示した。BP は、77 K のメチルシクロヘキサン (MCH) マトリクス中において 419 nm に強い燐光を示すが (Fig. 2a, 灰), $\mathbf{3}$ のそれは強く消光され、575 nm に新たな発光バンドが観測された (Fig. 2a, 黒)。この発光は、検出波長を 575 nm とした励起スペクトル (Fig. 2b) の 564 nm における励起バンドに対応していた。これらの結果や密度汎関数理論 (DFT) 計算の結果を総合し、575 nm の発光を ${}^3\mathbf{4}^{**}$ が基底三重項状態に失活する際の蛍光⁹ に帰属した。これらの結果は、 $\mathbf{3}$ の光励起で発生した ${}^3\mathbf{3}^*$ が燐光を示すだけでなく、環開裂により ${}^3\mathbf{4}^{**}$ を発生することを示唆している。

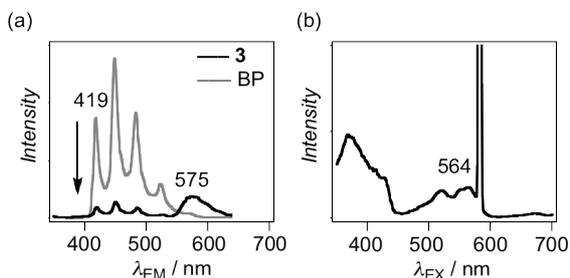


Fig. 2. (a) Photoluminescence spectra of the degassed MCH matrix containing $\mathbf{3}$ (black) and BP (grey) at 77 K (1.0 mM, $\lambda_{EX} = 340$ nm). (b) An excitation fluorescence spectrum of ${}^3\mathbf{4}^{**}$ detected at 575 nm.

3.2 エネルギーダイアグラムの解析

MCP誘導体 $\mathbf{3}$ の光反応のエネルギーダイアグラムを Fig. 1 に示す。光励起によって $\mathbf{3}$ は ${}^1\mathbf{3}^*$ (3.27 eV) となった後、速やかな項間交差 (ISC) によって ${}^3\mathbf{3}^*$ (2.96 eV) を生成する。TMMビラジカル ${}^3\mathbf{4}^{**}$ のエネルギー準位が、DFT計算 (UB3LYP/cc-pVDZ) から 0.48 eV と算出されたことから、 ${}^3\mathbf{3}^*$ から ${}^3\mathbf{4}^{**}$ への開環反応は大きな発エルゴン過程である。この 0.48 eV と、 ${}^3\mathbf{4}^{**}$ の蛍光波長である 575 nm (= 2.16 eV) から算出される励起ビラジカル ${}^3\mathbf{4}^{**}$ のエネルギー準位 2.64 eV は、興味深いことに、 ${}^3\mathbf{3}^*$ のそれよりも小さい。それゆえ、 ${}^3\mathbf{3}^*$ から ${}^3\mathbf{4}^{**}$ への過程も発エルゴニックであり、 $\mathbf{3}$ の一光子励起で ${}^3\mathbf{4}^{**}$ が発生し、発光する可能性が示唆された。

3.3 親ジイル体との反応性評価

LFPの検討に先駆けて、 $\mathbf{3}$ の光反応性を定常光照射反応と生成物解析という有機化学的手法によって確認した。まず、脱気した CDCl_3 中に溶解させた $\mathbf{3}$ (20 mM) に 3 時間の 350 nm 光 (70 W) 照射を行っても、ほぼ定量的に $\mathbf{3}$ が回収されるのみであった (${}^1\text{H NMR}$ 解析による)。しかし、親ジイル体である酸素を飽和させた CH_2Cl_2 中で同様の光照射を行うと、捕捉体として 1,2-ジオキソラン誘導体 $\mathbf{5}$ (Chart 2) および 1,4-ジベンゾイルベンゼン ($\mathbf{6}$) がそれぞれ 10% および 25% の収率で得られた。なお、光照射時間を 20 時間に延長すると、 $\mathbf{5}$ は消失して $\mathbf{6}$ のみが 36% の収率で得られたことから、 $\mathbf{6}$ が $\mathbf{5}$ の分解生成物であることは明らかである。同様に、テトラシアノエテン (TCNE, 40 mM) を添加してアルゴン雰囲気下で光照射を行うと、やはり捕捉体 $\mathbf{7}$ (Chart 2) および $\mathbf{8}$ がそれぞれ 52% および 31% の収率で得られた。これらの結果から、 $\mathbf{3}$ への直接光照射により ${}^3\mathbf{4}^{**}$ が効率よく生成していることが明らかとなった。

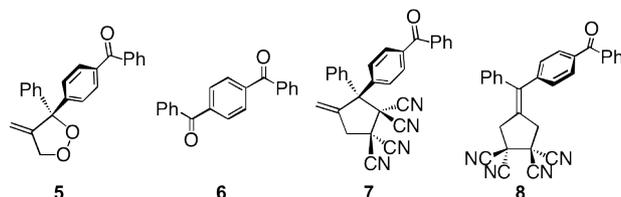


Chart 2. Products of photoreaction of $\mathbf{3}$ in the presence of dihydrophiles, O_2 and TCNE.

3.4 シングルLFPによる過渡吸収スペクトル観測

室温中で、脱気した $\mathbf{3}$ のベンゼン溶液に LFP (355 nm) を行うと、362 および 545 nm に過渡吸収帯が観測され、やがて減衰した (Fig. 3a)。この過渡吸収は、 ${}^3\text{BP}^*$ に由来する 530 nm 付近のそれ⁸ とは明らかに異なっていた。すなわち、室温のベンゼン溶液中では、 ${}^3\mathbf{3}^*$ から ${}^3\mathbf{4}^{**}$ への開環反応は (${}^3\mathbf{4}^{**}$ を経由するかは別として)、非常に速く進行していることがわかった。77 K の MCH マトリクス中では、 ${}^3\mathbf{3}^*$ の燐光強度は ${}^3\text{BP}^*$ のそれの約 1/10 であったことから (Fig. 2a)、 ${}^3\mathbf{3}^*$ の開環反応速度定数 (k_{RO}) は BP の燐光放射速度定数 ($k_{PH} \sim 10^5 \text{ s}^{-1}$) の約 10 倍であることが概算される。すなわち、77 K での開環反応速度定数ですら $k_{RO} = 10^6 \text{ s}^{-1}$ と推定され、室温での開環はさらに速いことを示唆している。

非常に速い ${}^3\mathbf{3}^*$ の開環反応とは対照的に、 ${}^3\mathbf{4}^{**}$ から $\mathbf{3}$ への開環反応速度定数 (k_{RC}) は比較的小さく、293 K の CCl_4 中では $k_{RC} = 9.5 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$ であった。ここで、 k_{RC} に対する温度効果の検討を行い、Arrhenius プロットを作成すると良い相関が得られた (Fig. 3c)。この結果から、活性化エネルギー $E_a = 3.9 \text{ kcal mol}^{-1}$ 、頻度因子 $A = 5.0 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ の値が得られた。典型的な単分子協奏反応の頻度因子は $A = 10^9 \sim 10^{11} \text{ s}^{-1}$ の範囲であることを考慮すると、 ${}^3\mathbf{4}^{**}$ から $\mathbf{3}$ への k_{RC} はそれに比べ 2-4 桁程度小さく、開環反応とスピン禁制過程 (すなわち ISC) が協奏的に起きていることを示している。

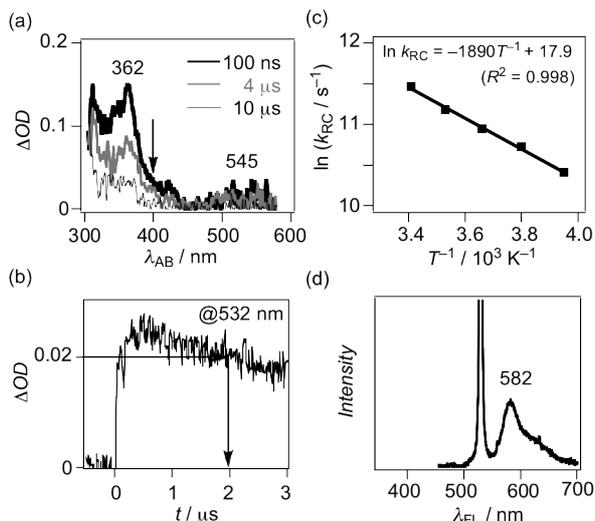


Fig. 3. (a) Transient absorption spectra on single LFP (355 nm) of **3** in C₆H₆ at room temperature, and (b) its time-dependent changes of ΔOD at 532 nm. (c) Arrhenius plots of k_{RC} of ³4^{••}, determined by monitoring the band at 362 nm, obtained on single LFP of **3** in CCl₄ at 253–293 K. (d) A transient fluorescence spectrum from ³4^{••} on two-color two-LFP (355 nm and 532 nm after 1.9 μs). [**3**] = 1.0 mM.

3.5 LFP実験による「励起状態C-C結合開裂—発光」の発見

興味深いことに、**3**へのパルスレーザーの励起1回によっても、³4^{••}に由来する蛍光（ベンゼン中580 nm, Fig. 4a）が観測されることが明らかとなった。この場合、³4^{••}の発生過程としては以下の二通りが考えられる。一つは、**3**の光励起で³3*が発生した後、高速な開環反応によりパルス時間（半値全幅; fwhm = 8 ns）内に³4^{••}が発生し、それが光励起されて³4^{••}*が発生する、一パルス内二光子過程である（Fig. 5）。そしてもう一つは、³3*から³4^{••}*が直接発生する一光子過程である。

これらに関する知見を得るため、レーザーの励起光強度 (L_1) と³4^{••}*の蛍光強度 (E_1) の相関を調べた。二光子過程であれば E_1 は L_1^2 に比例するはずであり、一光子過程であれば E_1 は L_1 に比例するはずである。「励起状態C-C結合開裂—発光」の証明には、後者であることを示せば良い。 L_1 を横軸に、 E_1 を縦軸に取りプロットすると、Fig. 4bに示す相関が得られた。その相関は式 (1) で示される。この式

$$E_1 = 0.00037L_1^2 + 0.011L_1 \quad (1)$$

は L_1^2 と L_1 の2つの項の和で構成されており、励起光強度に応じて、二光子過程と一光子過程が同時にある割合で進行していることを意味している。例えば、 $L_1 = 10 \text{ mJ pulse}^{-1}$ では、二光子過程と一光子過程の割合は0.037/0.11 ~ 25/75となる。

ここで、³4^{••}*の Φ_{FL} を決定するために、**3**のベンゼン溶液を用いて二色二光子のLFPを検討した。355 nmレーザー照射により³4^{••}を発生させ、その1.9 μs後 ($\Delta OD@532 \text{ nm} =$

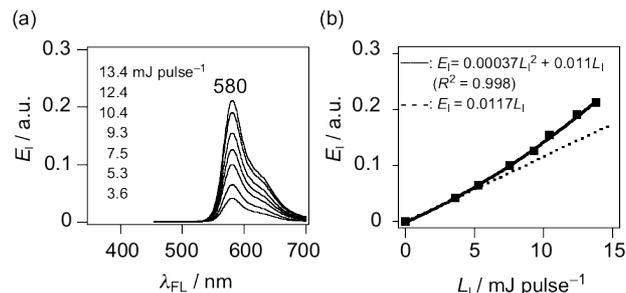


Fig. 4. (a) Fluorescence spectra obtained by single LFP (355 nm) of **3** (1.0 mM) in C₆H₆ using various intensities of excitation laser pulse (L_1). (b) A relationship between intensity of fluorescence of ³4^{••}* (E_1) and L_1 .

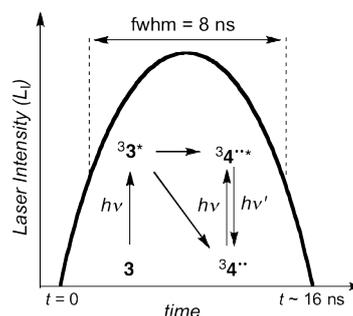
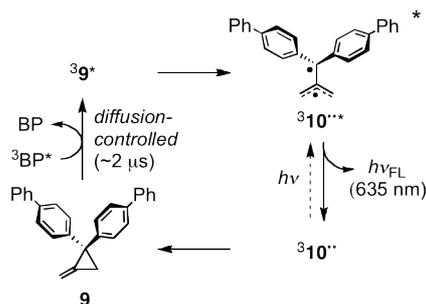


Fig. 5. Schematic representation for two-photon fluorescence from ³4^{••}* during one-pulse excitation. The major event in the early and late half is the photoexcitation of **3** and ³4^{••}*, respectively.

0.02, Fig. 3b) に532 nmレーザーを照射すると、やはり³4^{••}*の蛍光が582 nmに観測された (Fig. 3d)。残念ながら、³4^{••}*の蛍光寿命 τ_{FL} は短く ($\tau_{FL}(\sup{3}4^{\bullet\bullet}*) < 20 \text{ ns}$)、fwhm = 8 nsのレーザーでは決定できなかったが、その Φ_{FL} はロードミンBの Φ_{FL} との比較から、室温中で $\Phi_{FL}(\sup{3}4^{\bullet\bullet}*) = 0.021$ と決定できた。この値は、類似構造をもつジフェニルメチルラジカルの場合 ($\Phi_{FL} = 0.3$) やトリフェニルメチルラジカル ($\Phi_{FL} = 0.1$) に比べて小さく¹⁰、何らかの失活過程の存在を示唆するものである。

なお、**3**の一パルス励起による³4^{••}*の蛍光強度 E_1 が励起光強度 L_1^2 に依存する理由は、Fig. 5に示したとおり、レーザーのパルス時間 (fwhm = 8 ns) 以内に³4^{••}が発生し、光励起されてしまうからである。ピラジカル³4^{••}の発生を実質的に遅くする方法として、遅い拡散過程が介在する分子間エネルギー移動反応の利用が考えられる。実際に、基質を2,2-ビス(4-ビフェニル)メチレンシクロプロパン (**9**, Scheme 2, 0.1 mM) に変更し、増感剤をBP (1 mM) とした場合、ベンゼン中でのエネルギー移動には約2 μsと比較的長い時間を要する。そこで、この条件でLFPを行ってみると、³10^{••}*の蛍光が635 nmに観測され、しかも E_1 が L_1 のみに比例する結果が得られた¹¹。この結果は、「励起状態C-C結合開裂—発光」の一光子過程による進行を強く支持している。



Scheme 2. The “excited state C–C bond cleavage–emission” system based on intermolecular energy transfer from $^3\text{BP}^*$ to **9**.

3. おわりに

一般的なESIPT蛍光では、O–H結合がN–H結合に組み替わるだけであり、見かけ上のStokesシフトはそれほど大きくなる。一方で、**3**の「励起状態C–C結合開裂–発光」では、見かけ上のStokesシフトは 12000 cm^{-1} にもなる。これには、①C–C結合の開裂、②三員環の歪み解消、③生成するピラジカルの安定化、などの様々な要因が考えられるが、最大の要因は①であろう。このようにC–C結合開裂という化学反応をうまく利用することが、既存の材料にはない、新奇な発光材の開発指針になると考えられ、今後のさらなる発展が期待される。

謝辞

本研究は、種々の文部科学省および日本学術振興会 科学研究費、特に新学術領域研究「感応性化学種が拓く新物質科学」の補助のもと行われた。研究にあたり、様々な助言を頂いた水野一彦名誉教授(大阪府立大学)、一ノ瀬暢之教授(京都工芸繊維大学)、研究協力者である河原大介学士(大阪府立大学)に深く感謝する。

脚注と参考文献

- この記事は、文献2の内容を中心に、最新の結果を加えて加筆したものである。
- Y. Matsui, D. Kawahara, E. Ohta, and H. Ikeda, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **15**, 7064–7069 (2013).
- (a) “Rearrangement in Ground and Excited States”, J. A. Berson, Academic Press, New York (1980). (b) “Modern Molecular Photochemistry”, N. J. Turro, The Benjamin Cummings Publishing Company, Inc, Menlo Park (1978).
- A. Heller and D. L. Williams, *J. Phys. Chem.*, **74**, 4473–4480 (1970).
- E. H. White, E. Rapaport, H. H. Seliger, and T. A. Hopkins, *Bioorg. Chem.*, **1**, 92–112 (1971).
- (a) H. Ikeda, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **21**, 327–332 (2008). (b) H. Namai, H. Ikeda, Y. Hoshi, N. Kato, Y. Morishita, and K. Mizuno *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 9032–9036 (2007). (c) Y. Matsui, H. Namai, I. Akimoto,

K.-i. Kan’no, K. Mizuno, and H. Ikeda, *Tetrahedron*, **67**, 7431–7439 (2011).

- 松井康哲, 水野一彦, 池田 浩, *有機合成化学協会誌*, **70**, 434–442 (2012).
- “Handbook of Photochemistry, 3rd Ed”, M. Montalti, A. Credi, L. Prodi, and M. T. Gandolfi, CRC Press (2006).
- スピン許容遷移であるため、蛍光に分類される。
- (a) J. A. Schmidt and E. F. Hilinski, *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 4036–4038 (1988). (b) B. B. Craig and M. F. Sonnenschein, *J. Lumin.*, **43**, 227–232 (1989).
- 木戸大希, 松井康哲, 太田英輔, 池田 浩, 2013年光化学討論会 講演要旨集, 1P045 (2013).

まついやすのり



大阪府立大学 大学院工学研究科・博士研究員

略歴：2008年大阪府立大学工学部卒業、2013年同大学院博士後期課程修了（博士（工学））。2013年より現職。

現在の研究分野/テーマ：有機光化学，レーザー化学

きどたいき



大阪府立大学 大学院工学研究科・博士前期課程

略歴：2013年大阪府立大学工学部卒業。

現在の研究分野/テーマ：有機光化学

おおたえいすけ



大阪府立大学 大学院工学研究科・助教

略歴：2003年北海道大学理学部卒業、2008年同大学院博士課程後期課程修了（博士（理学））。2007年日本学術振興会特別研究員（DC2, PD）、2008年理化学研究所研究員を経て、2011年より現職。

現在の研究分野/テーマ：構造有機化学，電子移動化学

いけだひろし



大阪府立大学 大学院工学研究科・教授

略歴：1985年東北大学理学部卒業、1990年同大学院博士課程後期課程修了（理学博士）。1989年日本学術振興会特別研究員（DC, PD）、1990年東北大学教養部助手、1993年同理学部助手、1995年同大学院理学研究科助手、2006年大阪府立大学 大学院工学研究科助教授、2007年同准教授を経て、2011年より現職。

現在の研究分野/テーマ：有機光化学，有機電子移動化学，構造有機化学。