

# 色素連結型アダマンチリデンアダマンタン系ジオキセタンの結晶化学発光特性評価

○松橋 千尋<sup>1</sup>・上野 拓哉<sup>2</sup>・植草 秀裕<sup>2</sup>・佐藤 文菜<sup>3</sup>・一柳 光平<sup>4</sup>・牧 昌次郎<sup>1</sup>・平野 誉<sup>1</sup>  
(電通大<sup>1</sup>・東工大理学院<sup>2</sup>・自治医大医<sup>3</sup>・高エネ機構<sup>4</sup>)

結晶での化学反応は省資源化を目指すグリーンケミストリーにおける反応制御や、医薬品製剤の安定性制御の設計指針、刺激応答性材料の開発などに注目されており、特に機能性材料にはソフトクリスタル<sup>[1]</sup>と呼ばれる結晶性の新奇材料やソフトロボットの機能制御部品の材料開発へ展開などが期待されている。結晶内化学反応の応用を更に発展させるには結晶内化学反応制御に寄与する要因の理解と結晶特有の化学的性質の基礎理論の構築が重要である。

本研究では、結晶内化学反応の追跡の工夫として化学発光による発光検出に着目し、結晶化学発光特性の評価を行った。室温で安定に取り扱うことが可能であるアダマンチリデンアダマンタン 1,2-ジオキセタン(Adox)<sup>[2]</sup>を化学励起部位とし、結晶構造による化学発光特性の制御を期待して Adox に蛍光団として *N*-(4-トリフルオロメチルフェニル)フタルイミド(PI)<sup>[3]</sup>をアダマンタン骨格の 5 位に連結した Adox 誘導体 **1** (Figure 1A)を有機合成した。得られた Adox 誘導体 **1** の構造異性体である *syn*-**1**、*anti*-**1** の結晶試料を 160 °C で加熱したところ、反応初期において *syn*-**1** は 465 nm、*anti*-**1** は 440 nm に化学発光極大を持つ化学発光が観測された(Figure 1B)。Adox の化学発光の反応生成物である 2-アダマンタンおよび PI 発色団の蛍光極大波長は 430 nm 及び 465 nm であることから、熱分解反応で生成した 2-アダマンタンの励起一重項状態から PI 発色団へのエネルギー移動を経て発光する効率が異性体結晶で異なることが分かった。一方、*syn*-**1**、*anti*-**1** それぞれの発光強度及び発光経時変化は顕著な差が見られた。この挙動は単結晶 X 線構造解析から説明できる。*syn*-**1** 結晶は PI 発色団と Adox 骨格が交互に積層する構造をとるため、Adox の熱分解反応で生成した一重項励起状態の 2-アダマンタンから孤立した PI 発色団へエネルギー移動を経て発光する。それに対し *anti*-**1** 結晶は PI 発色団同士、Adox 同士積層した構造であるため、一重項励起状態の 2-アダマンタンから PI 発色団へエネルギー移動を経にくく、エネルギー移動を経た発光と 2-アダマンタン自身の発光の両方が起こる。また、エネルギーを PI 発色団が受容した際に PI 発色団の積層部分で励起エネルギーが散逸されてしまい発光強度が弱くなると説明ができる。更に、結晶化学発光反応過程における結晶性について粉末 X 線回折測定を行うことで反応性の違いが確認できた。以上の結果より、結晶構造が反応性や反応場の環境を制御することを見出した<sup>[4]</sup>。

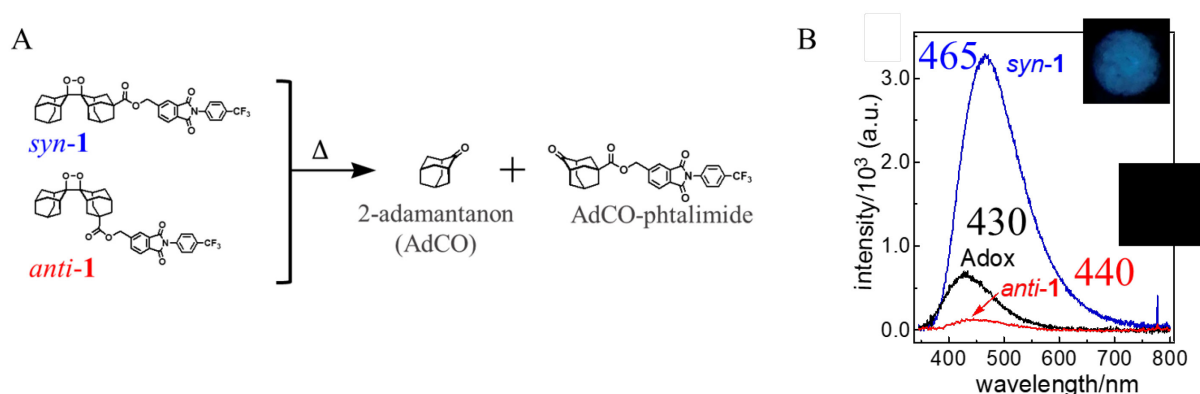


Figure 1. Chemiluminescence reaction of Adox derivative **1** (A) and chemiluminescence spectra of Adox and its derivative **1** (B).

[1] Kato, M.; Ito, H.; Hasegawa, M.; Ishii, K., *Chem. Eur. J.*, **2019**, 25, 5105.

[2] Schuster, G. B.; Turro, N. J.; Steinmetzer, H. C.; Schaap, A. P.; Faler, G.; Liu, J. C. *J. Am. Chem. Soc.*, **1975**, 97, 7110.

[3] Nakayama, H.; Nishida, JI.; Takada, N.; Sato, H.; Yamashita, Y. *Chem Mater.*, **2012**, 24, 671.

[4] Matsushashi, C.; Ueno, T.; Uekusa, H.; Sato-Tomita, A.; Ichiyanagi, K.; Maki, S.; Hirano, T. *Chem. Comm.*, **2020**, 56, 3369.