

アルキルアクリジンとアクリジニウム塩類の化学発 光機構

山辺, 国昭
佐世保工業高等専門学校

<https://doi.org/10.15017/6663>

出版情報 : 九州大学機能物質科学研究所報告. 8 (2), pp.253-258, 1995-03-01. 九州大学機能物質科学
研究所
バージョン :
権利関係 :

アルキルアクリジンとアクリジニウム塩類の化学発光機構

山 辺 国 昭*

Chemiluminescent Mechanism of Alkylacridines and Acridinium Salts

Kuniaki YAMABE

In the base-catalyzed air oxidation of 9-substituted acridines and acridinium salts in aprotic solvents, reaction mechanism involving a cleavage of 1,2-dioxetanes as key intermediates to give the excited singlet or triplet species is plausible for the luminescent reaction. The kinetics for the luminescence were investigated to determine the quantum yields of the direct and indirect chemiluminescence (CL), as well as the spin state selectivity with added 9,10-dibromoanthracene, 9,10-diphenylanthracene. The chemiexcitation for the generation of the excited singlet and triplet species was analyzed in a view point of the structure and substituent effects of the compounds.

1. はじめに

現在、用いられている光源は熱の発生を伴ないエネルギー損失も少なくないので光だけを放出する冷たい光源の開発が望まれる。このような光源開発の観点から生物発光や化学発光への期待が大きい。

化学発光 (CL) は化学反応エネルギーが直接電子エネルギーに変換され励起化合物を生成し、これが基底状態にもどる時、励起エネルギーが放出され、蛍光、燐光の形で現われる現象である。燐光は一般に寿命が長く特殊な場合を除いて観測できず、溶液中では分子間の衝突ですぐ消光するので、極低温でない観測することができない。従って、ここで述べる発光現象は蛍光 (FL) のことになる。

発光には直接、励起生成物が発光する直接化学発光、添加した蛍光物質に励起エネルギーが移動して発光する間接化学発光がある。この蛍光物質にエオシン Y, アリザリンレッド, プロムチモールブルー, メチルオレンジ, プリリアントグリーンなどの染料を添加して

おくと発光色は染料の持つ蛍光色に変化させることが可能となる。

現在、数多くの化学発光物質が知られているが、有機化学の立場から化学発光反応機構の鍵となる基本過程は限られており、McCapra, Perring¹⁾らは次の二つの過程に分けている。

- 1) 高エネルギー不安定過酸化物の分解による発光
- 2) 電子移動反応による発光

このような化学発光の機構を解明することは単に冷たい光源を開発するだけでなく、化学反応の本質を解明する手助けとなり、さらにエネルギー保存物質への手がかりとして意義は大きい。

分解過程の如何に拘わらず、化学発光の中間体として、1,2-ジオキセタンや1,2-ジオキセタノンを経由するものが多い。しかし、これら1,2-ジオキセタン、ジオキセタノンは一般に不安定であり、これらを中間体として生ずる前駆体を利用するのが良い。

ルシゲニンに代表されるアクリジン類やアクリジニウム塩類はすでに McCapra²⁾らにより1,2-ジオキセタンを作り強く発光することが知られていた。

また、戸谷³⁾によればホタルの生物発光はホタルルシフェリン (1) と酵素ルシフェラーゼとの生体内の反

受理日 1994年12月19日

* 佐世保高専

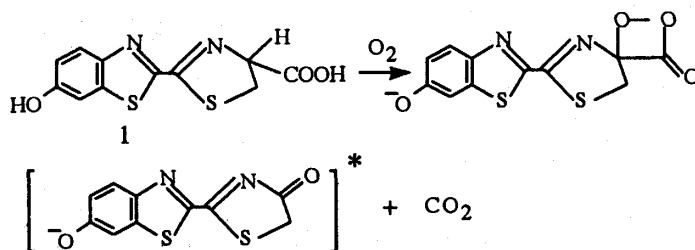


Fig. 1 Chemiexcitation of luciferin

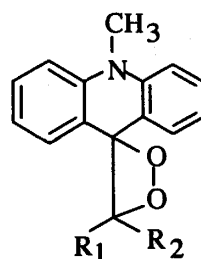
応により発光する ($\Phi_{cl}=0.88$)。ウミホタルの系は $\Phi_{cl}=0.3$ と測定され、しかも水溶液から得られる赤色ルシフェリンは水素化ホウ素ナトリウムのような還元剤で発光能が回復するという。このようなルシフェリンを Anderson は可逆的酸化ルシフェリンと呼んだが、その後の研究によれば、二量体の不均化を含んだ複雑な過程が存在し、発光した分子種が再発光するものではない。

一方、1 を DMSO に溶解し、アルカリ触媒による空気酸化を行なうと図 1 に示すように 1,2-ジオキセタンを経由して発光する。

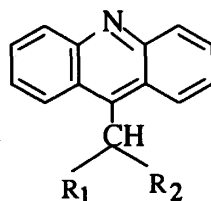
この時の Φ_{cl} は低下するが、生物発光も化学発光も本質的には同一機構と考えられている。このように中間体に高エネルギー化合物の 1,2-ジオキセタンを生成し、この分解の際に励起状態のカルボニル化合物を生成する。

本報告では非プロトン極性溶媒中、塩基触媒空気酸化によるアクリジン誘導体の 1,2-ジオキセタンを経由する発光について、以下に示すような置換基の位置、種類など構造の違いによる興味ある発光特性を認めたので報告する。

アクリジンやアクリジニウム塩の化学発光についての報告は数が多い⁴⁾。その中で White ら⁵⁾は 9-置換アクリジン類がアルカリ触媒空気酸化で化学発光し、中間体に 1,2-ジオキセタンを通して、一重項励起生成物のアクリドンアニオンが生ずる機構を報告している。また、Lee や Singer⁶⁾は、図 2 で示す化合物 2 の 10-メチル-9-アルキルアクリジン-1,2-ジオキセタンは励起一重項の 10-メチルアクリドンを生成し、その化学励起収率 (Φ^*s) の大きさは $2c > 2b > 2a$ であると報告している。したがって、著者らは、図 3 で示すアクリジン類の化学発光は中間に 1,2-ジオキセタンを経由するならば、その強度は $3c > 3b > 3a$ であろうと予想した。しかし、実験は予想と逆のアルキル基の置換基効果を



- 2a: $R_1 = R_2 = H$
 2b: $R_1 = H, R_2 = C_6H_5$
 2c: $R_1 = R_2 = C_6H_5$

Fig. 2 10-Methylacridine dioxetanes reported by C.Lee and L.A.Singer⁶⁾

- 3a: $R_1 = R_2 = H$
 3b: $R_1 = H, R_2 = C_6H_5$
 3c: $R_1 = R_2 = C_6H_5$
 3d: $R_1 = H, R_2 = CH_3$

Fig. 3 9-Alkylacridines

示し、化学発光量子収率 (Φ_{cl}) は $3a > 3d > 3c > 3b$ となり、それぞれ順に 6.3×10^{-3} , 1.3×10^{-4} , 1.1×10^{-5} , 1.5×10^{-6} と測定され、アクリドンアニオンの高い収率にもかかわらず、3b や 3c の発光は弱いものであった。従って、9-アルキルアクリジン (3a-d) の発光強度におよぼすアルキル基の効果を調べるため、塩基触媒空気酸化による化学発光量子収率 Φ_{cl} 、一重項化学励起収率 Φ^*s を検討した。

2. 実験方法

2. 1 発光測定

発光反応は空気を含んだ試料のジメチルフォルムアミド (DMF) または、ジメチルスルフォキシド (DMSO) 溶液 (1×10^{-4} mol/dm³, 1 cm³) に DMF または DMSO (1 cm³) (間接発光の場合はジプロモアントラセン (DBA), ジフェニルアントラセン (DPA))

のDMFまたはDMSO溶液)を加えて、40 °Cの恒温保持器に置いた蛍光セルに入れ、これにt-BuOK/t-BuOH溶液(2×10^{-3} mol/dm³, 0.2~0.3 cm³)を加えて開始させる。直接発光またはDBA, DPAの添加による間接化学発光における発光強度の時間変化、発光スペクトルなどを記録計のついたオペレックス社製の微分光光度計(CLS-1)または励起光を断った日立社製F-3010分光蛍光光度計を用いて測定した。

化学発光量子収率はルミノールの化学発光量子収率 1.28×10^{-2} と比較して求めた。

2. 2 合成法

ここで扱った発光試料は既知物質であり、文献に従って合成された試料は薄層クロマトグラフ(シリカゲル)においてシングルスポットを示し、精製を確認した後、赤外吸収スペクトル(日本分光社製IR-700, JASCO A-102), ¹H NMR(日本電子社製MH-100), ¹³C NMR(日本電子社製FX-90), 元素分析, 融点など文献値と比較し同定した。

3. 結果と考察

発光反応は3のDMF溶液(2 cm³)にt-BuOK/t-BuOH(2×10^{-2} mol/dm³, 0.3 cm³)を加えて常法通り開始させた。**3a**の発光スペクトルは図4に示すように、反応後の蛍光スペクトルとアクリドンアニオンの蛍光スペクトルは同じスペクトル分布を示した。**3b-3d**も同様であり、アクリドンアニオンの励起生成物が生じていることを示唆している。また、実際9-アクリ

Table 1. Apparent Pseudo-First Order rate constants(Kobsd/min⁻¹) for the CL reactions of **3a-d** at several temperatures

Method of measurement	CL decay FL curve		CL decay FL curve	
	3a		3b	
Acridine				
293K	0.21	0.23	0.78	0.77
289K	0.24	0.34	0.91	0.91
303K	0.48	0.51	1.59	1.53
307K	0.75	0.78	1.95	1.85
312K	1.00	1.01	3.30	3.26
Acridine				
	3c		3d	
312K	4.10	4.05	0.07	0.07
316K			0.10	0.10
321K			0.14	0.16

ドンが単離された。

化学発光反応は擬一次反応で進行した。**3a, 3b**の465 nmにおけるアクリドンアニオンの蛍光の増加曲線と発光強度曲線を測定し、図5に示す。これらの曲線から得られた各温度における速度定数を表1にまとめている。この二つの方法で得られた速度定数は良い一致を示し、発光反応とアニオンの生成速度は平行していることがわかる。

このような実験結果から考えてWhiteやHarding

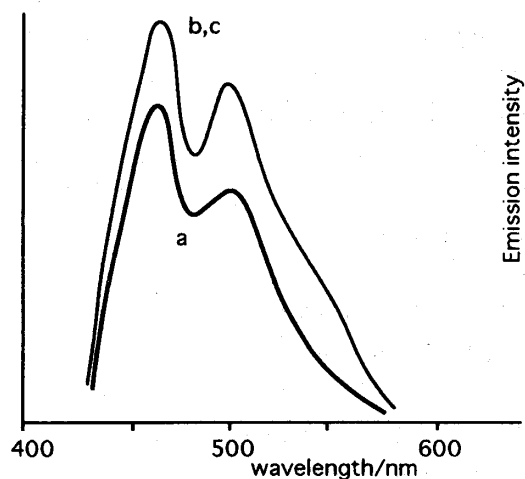


Fig. 4 The CL spectrum of **3a** in DMF(a), and FL spectrum of the spent reaction mixtures(b) and acridone anion under the identical conditions(c)

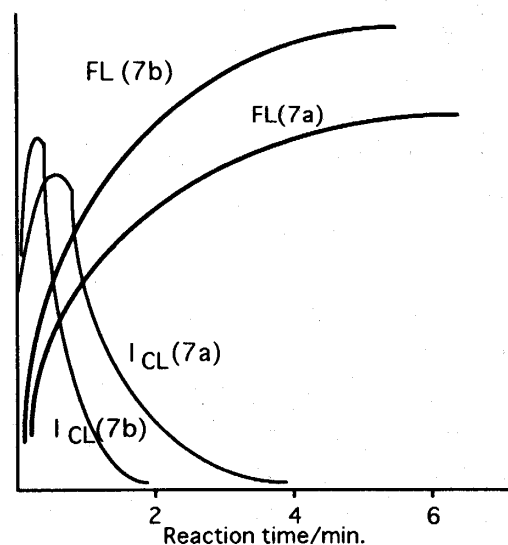
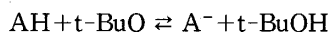


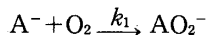
Fig. 5 FL-increasing curves(FL) and CL-decay curves(ICL) in systems of **3a** and **3b** at 307K

ら⁹⁾が示したものとよく似た次の反応スキームを想定することができる。

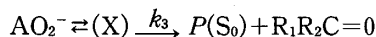
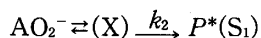
(1)アルキルアクリジン(AH)からのプロトン引き抜き反応によるエレクトロンリッチなオレフィン(A⁻)の生成



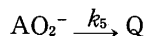
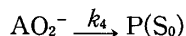
(2) A⁻の酸素との反応によるパーオキシドイオン AO₂⁻の生成



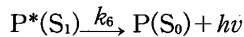
(3) AO₂⁻から1,2-ジオキセタン中間体(X)を経る励起一重項アクリドンアニオン(P*(S₁))の生成,あるいは基底状態アクリドンアニオン(P(S₀))の生成



(4) AO₂⁻から直接, P(S₀)の生成と他の生成物(Q)の生成



(5) P*(S₁)からの蛍光放射



(6) P*(S₁)からの無ふく射失活

このスキームによれば発光強度(I_{CL})は

$$I_{CL} = k_6 [P^*(S_1)]$$

で与えられ, 化学発光量子収率(Φ_{CL})は

$$\Phi_{CL} = \int_0^t I_{CL} dt / [AH]_0$$

ここで, tは化学発光の持続時間であり, 定常状態近似法を用いて整理すると

$$\Phi_{CL} = \Phi^* \Phi_F \Phi_r$$

で与えられる。

Φ_rはアクリジンからのアクリドンの収率であり,

Φ_r = [P(S₀)]/[AH]₀ [AH]₀; アクリジンの初濃度

で表わされる。

これはLee⁷⁾らが報告している内部標準法によるアクリドンアニオンの蛍光から求めた。Φ_Fはアクリドンアニオンの蛍光量子収率であり,

$$\Phi_F = k_6 / (k_6 + k_7 + k_8)$$

で表わされる。

これは0.5 mol/dm³硫酸キニーネ溶液(Φ_F^s=0.50)の蛍光と比較して0.21と決定した。また, Φ*はアクリジンから生成する励起一重項アクリドンアニオンの化学励起収率であり,

$$\Phi^* = k_2 / (k_2 + k_3 + k_4 + k_5)$$

で与えられる。

Table 2. Chemiluminescence Quantum Yield (φ_{CL}) Yield of acridone anion from acridines(φ_r), and chemiexcitation yield for the generation of excited singlet acridone anion from dioxetane intermediates(φ*) at several temperatures

	φ _{CL}	φ _r	φ*
3a			
293K	6.3×10 ⁻³	0.40	7.5×10 ⁻²
298K	6.8×10 ⁻³	0.43	7.5×10 ⁻²
303K	6.9×10 ⁻³	0.43	7.6×10 ⁻²
307K	6.3×10 ⁻³	0.40	7.5×10 ⁻²
312K	6.3×10 ⁻³	0.43	7.1×10 ⁻²
	φ _{CL}	φ _r	φ*
3b			
293K	1.6×10 ⁻⁶	0.63	1.2×10 ⁻⁶
298K	1.5×10 ⁻⁶	0.63	1.1×10 ⁻⁶
303K	1.5×10 ⁻⁶	0.66	1.1×10 ⁻⁶
307K	1.5×10 ⁻⁶	0.62	1.1×10 ⁻⁶
312K	1.4×10 ⁻⁶	0.63	1.1×10 ⁻⁶
	φ _{CL}	φ _r	φ*
3c			
312K	1.1×10 ⁻⁵	0.60	7.8×10 ⁻⁵
316K			
321K			
	φ _{CL}	φ _r	φ*
3d			
312K	1.1×10 ⁻⁴	0.21	2.5×10 ⁻³
316K	1.3×10 ⁻⁴	0.24	2.6×10 ⁻³
321K	1.5×10 ⁻⁴	0.34	2.2×10 ⁻³

表2に各温度における**3a**, **3b**, **3c**, **3d**のΦ_{CL}, Φ_r, Φ*の値を示した。

この表からΦ_{CL}に大きく寄与するのはΦ_rではなく, Φ*であることがわかる。**3b**や**3c**のΦ*が小さくなるためΦ_{CL}が低下し, 発光強度が弱くなる原因となっている。このΦ*の値はk₃, (k₄+k₅)の大きさに影響されるので, Φ*が小さいということは化学励起の割合が低く, 他の反応の割合, 即ちジオキセタンからP(S₀)を生ずるk₃, AO₂⁻からP(S₀)や他の生成物をつくるk₄, k₅の割合がk₂に比較して高いことを表わしている。このようにジオキセタン中間体を経るアクリジンの励起生成物をつくる分解経路はマイナーな経路でありk₃, k₄, k₅の値が**3b**のΦ_{CL}を小さくしている結果となっているが, その理由についてはまだ問題が残る。

著者らはその後, ヨウ化9-ベンジル-10-メチルアク

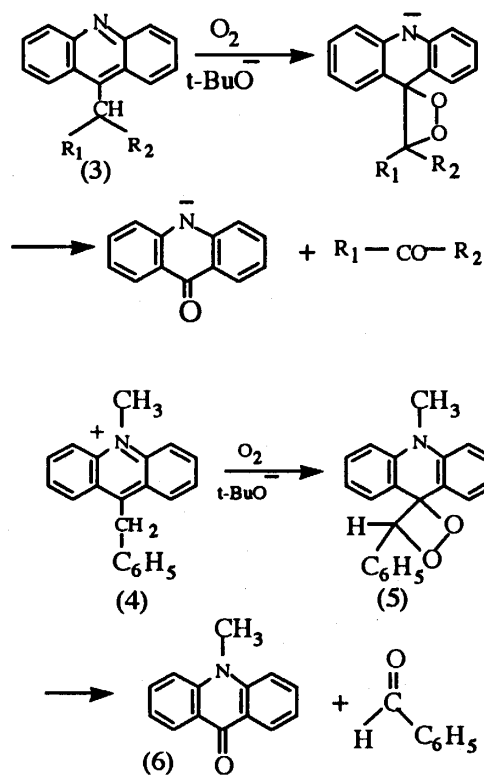


Fig. 6 Reaction scheme of 9-alkylacridines and 9-benzyl-10-methylacridinium iodide

リジニウム (4)⁹⁾が塩基触媒空気酸化によって強く発光することを知った。2 × 10⁻² mol/dm³のt-BuOk/t-BuOHの0.2 cm³が4のDMF溶液(1 × 10⁴ mol/dm³) 2 cm³に313Kで加えられたとき、415 nmにピークを持つ化学発光が現われ、これは発光残液と10-メチルアクリドン (6)の蛍光スペクトルに一致した。また、ベンズアルデヒドがガスクロマトグラフにより反応生成物の一つとして検出された。この時の化学発光量子収率(Φ_{cl} 4)は2.5 × 10⁻³であった。

反応経路は10-メチル-4'-フェニルスピロ [アクリジン-9(10H), 3'-[1,2]-ジオキセタン] (5)の分解を含み、図6にアクリジンの反応経路とともに示した。LeeやSinger⁹⁾らが励起一重項の10-メチルアクリドン (6)とベンズアルデヒドを生成すると報告していることは既に述べた。

ここで、3bや3cの化学発光量子収率はこの4や3aと比較すると1/100から1/1000も小さくなる。

以前、Perkins, Nikokavourasら⁹⁾は溶媒かごの中で同時に生成する化合物によって化学消光が起こる過程を説明している。分子衝突を通してエネルギー移動が起こり、消光の確率が高ければ効果的な消光が溶媒

かごの中で起こるはずである。もし、化学発光消光が溶媒かごの内側で生ずる二つの物質の衝突を通して起こるとき、見かけの化学発光量子収率 Φ は

$$\Phi = \Phi^0 k_{-a} / (k_{-a} + k_e)$$

与えられる。

ここで Φ^0 は真の化学発光量子収率で、基質からの励起生成物の収率と励起物の蛍光量子収率から得られる。 k_{-a} は溶媒かごから出ていく物質の速度定数、 k_e は衝突によるエネルギー移動の速度定数である。

一方、Stern-Volmer定数 (K_{sv}) は次の式で与えられる。

$$K_{sv} = (I_0/I) / [Q] = k_q \tau$$

I_0, I は消光剤 Q が存在する場合としない場合の励起物の蛍光強度である。

k_q は消光反応の速度定数

τ は Q が無い場合の励起生成物の寿命

拡散による消光がかごの中で起こる時、 k_q は次式で与えられる。

$$k_q = k_a \cdot k_e / (k_e + k_{-a}) = k_a \cdot p$$

k_a は溶液中での分子拡散の速度定数

p は衝突によって起こる消光の確率である。

したがって

$$\begin{aligned} \Phi &= \Phi^0 k_{-a} / (k_{-a} + k_e) = \Phi^0 k_a \cdot p / k_e \\ &= \Phi^0 (k_e / p - p \cdot k_e / p) p / k_e = \Phi^0 (1-p) \end{aligned}$$

即ち、 $\Phi = \Phi^0 / (1-p)$ と表わされる。

いま、発光系 (A), (B) において、 k_a, Φ^0 が同じような値を持つと仮定すると、次の関係が得られる。

$$\Phi(A) / (1-p(A)) = \Phi(B) / (1-p(B)) = \Phi^0$$

このように、化学発光量子収率 Φ における化学発光消光の効果は Stern-Volmer 解析から得られる $p(k_q/k_a)$ の値を考慮することによって説明できる。

($I_0/I-1$) v.s. [Q] をプロットし、その傾きから K_{sv} の値を313K, DMF中でそれぞれ、 $K_{sv}(4) = 10.3$, $K_{sv}(3b) = 145$, $K_{sv}(3c) = 144$ と計算できた。この K_{sv} と τ の値から ($\tau = 7.6 \times 10^{-9}$ s)¹⁰⁾, $k_q(4) = 1.4 \times 10^9$, $k_q(3b) = 1.9 \times 10^{10}$, $k_q(3c) = 1.9 \times 10^{10}$ dm³mol⁻¹s⁻¹となる。

上の関係から

$$\begin{aligned} \Phi(3b) / (1-p(3b)) &= \Phi(3c) / (1-p(3c)) = \Phi(4) / \\ (1-p(4)) &= 1.5 \times 10^{-6} / (1-p(3b)) = 1.1 \times 10^{-5} / (1-p \\ (3c)) &= 2.5 \times 10^{-3} / (1-p(4)) = \Phi^0 \end{aligned}$$

ここで、 $\Phi^0 \geq 2.5 \times 10^{-3}$ の時、 $1-p(3b)$ や $1-p(3c)$ は非常に小さな値を持つことになる。その大きさは $1-p(4)$ に比べほぼ1/100から1/1000となる。したがって、

3b, 3c の場合, $1-p=1-k_q/k_d$ から $k_d \doteq k_q$, また, $k_q = 1.9 \times 10^{10}$ と計算されたことから, $k_d \doteq k_q$ (**3b**) $\doteq k_q$ (**3c**) $\doteq 1.9 \times 10^{10} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ が得られる。これは 313K に おいて t-BuOk/t-BuOH を含む DMF の粘度から ($k_d = 8RT/3\eta$) 計算された値, $1.1 \times 10^{10} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ より幾分, 大きくなる。

このように, **4** の化学発光は $1-k_q/k_d$ の大きな値のため化学消光が起こらないのに対して, **3b, 3c** の発光は $1-k_q/k_d$ が極端に小さいため消光が効果的に起こると推定された。

References

- 1) Chemi- and Bioluminescences, p 259 (Chemical and Biochemical Analysis, Vol. 16), ed. J. G. Burr, Marcel Dekker, New York, Basel. (1985).
- 2) F. McCapra, I. Beheshti, A. Burford, R. A. Kann, K. A. Zaklika, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1977**, 944.
- 3) 戸谷義明, 化学, 43巻, 100 (1988).
- 4) F. McCapra, D. G. Richardson, *Tetrahedron Lett.*, **1964**, 3167; F. McCapra, D. G. Richardson, Y. C. Chang, *Photochem. Photobiol.*, **4**, 1111 (1965); M. M. Rauhut, D. Sheehan, R. A. Clark, B. G. Roberts, A. M. Semsel, *J. Org. Chem.*, **30**, 3587 (1965); E. Rapaport, M. W. Cass, E.H. White, *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 3160 (1972); J. Gaglias, J. Nikokavouras, *Monatsch. Chem.*, **110**, 463 (1979); G. Perkizas, J. Nikokavouras, *ibid.*, **114**, 3 (1983).
- 5) E. H. White, M. J. Harding, *Photochem. Photobiol.*, **4**, 1129 (1965).
- 6) G. Lee, L. A. Singer, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 3823 (1980).
- 7) K.-M. Lee, L. A. Singer, K. D. Legg, *J. Org. Chem.*, **41**, 2685 (1976).
- 8) H. Decker, T. Hock, *Chem. Ber.*, **37**, 1565 (1904).
- 9) G. Perkizas, J. Nikokavouras, *Monatsh. Chem.*, **117**, 89 (1986).
- 10) K. D. Legg, D. M. Hercules, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 1902 (1969).