九州大学学術情報リポジトリ Kyushu University Institutional Repository

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 acridinuim 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,極低温でないと観測す 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,ブロムチモールブルー,メチルオ レンジ,ブリリアントグリーンなどの染料を添加して

受理日 1994年12月19日 * 佐世保高専 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-ジオキセタノ、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 McCapra³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



Fig. 1 Chemiexciation 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 in vitro で行うと図1に示すように1,2-ジオ キセタノンを経由して発光する。

この時の **の**_{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-ジオキセタンを通って、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(0^{*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



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



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 ($1 \times 10^{-4} \mod/dm^3$, $1 \operatorname{cm}^3$)に DMF または DMSO($1 \operatorname{cm}^3$)(間接発光の場合はジブロモア 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 の微光分光光度計(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),¹HNMR(日本電子社製 MH-100),¹³ C 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。

結果と考察

発光反応は 3 の DMF 溶液 (2 cm) 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 con-
stants(Kobsd/min⁻¹) for the CL reac-
tions of 3a-d at several temperatures

Method of measurement	CL decay FL curve CL decay FL curve				
Acridine	3a		3b		
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⁵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

 $AH+t-BuO \rightleftharpoons A^-+t-BuOH$

(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

 $A^-+O_2 \xrightarrow{k_1} AO_2^-$

(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(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

 $AO_2^- \rightleftarrows (X) \xrightarrow{k_2} P^*(S_1)$

 $AO_2 \rightarrow (X) \xrightarrow{k_3} P(S_0) + R_1R_2C = 0$

(4) AO₂⁻から直接, P(S₀) の生成と他の生成物 (Q) の 生成

 $AO_2^- \xrightarrow{k_4} P(S_0)$

 $AO_2^- \xrightarrow{k_5} Q$

(5) P*(S1) からの蛍光放射

 $P^*(S_1) \xrightarrow{k_6} P(S_0) + hv$

(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(IcL)は

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

で与えられ,化学発光量子収率(ØcL)は

 $\boldsymbol{\Phi}_{CL} = \int_{0}^{L} \boldsymbol{I}_{CL} dt / [AH]_{0}$

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

 $\varphi_{\scriptscriptstyle CL} = \phi^* \phi_F \phi_r$

で与えられる。

これは Leeⁿ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。**の**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 ($\boldsymbol{\varphi}_{F}^{s}$ =0.50) の蛍光と比較して0.21と決定した。また, $\boldsymbol{\varphi}^{*}$ 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、

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	<i>ф</i> *
		3a	
293K	6.3×10 ⁻³	0.40	7.5×10^{-2}
298K	6.8×10^{-3}	0.43	$7.5 imes 10^{-2}$
303K	$6.9 imes 10^{-3}$	0.43	$7.6 imes 10^{-2}$
307K	$6.3 imes 10^{-3}$	0.40	$7.5 imes 10^{-2}$
312K	6.3×10^{-3}	0.43	7.1×10^{-2}
	ϕ_{cL}	φ _r	<i>ф</i> *
		3b	
293K	1.6×10 ⁻⁶	0.63	$1.2 imes 10^{-6}$
298K	$1.5 imes 10^{-6}$	0.63	1.1×10^{-6}
303K	1.5×10^{-6}	0.66	$1.1 imes 10^{-6}$
307K	$1.5 imes 10^{-6}$	0.62	1.1×10^{-6}
312K	$1.4 imes 10^{-6}$	0.63	1.1×10^{-6}
	ϕ_{cL}	φ _r	<i>ф</i> *
		3c	
312K	1.1×10 ⁻⁵	0.60	7.8×10^{-5}
316K			
321K			
	φ _{cl}	φ _r	<i>ф</i> *
		3d	
312K	1.1×10-4	0.21	2.5×10^{-3}
316K	1.3×10^{-4}	0.24	2.6×10^{-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。

0.34

 2.2×10^{-3}

 1.5×10^{-4}

321K

この表から o_{cl} に大きく寄与するものは o_r ではな く, o^* であることがわかる。3b や 3c の o^* が小さく なるため o_{cl} が低下し,発光強度が弱くなる原因と なっている。この o^* の値は k_3 , (k_4+k_5) の大きさに影 響されるので, o^* 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 k_3 , AO₂⁻ から P(S₀) や他の生成物をつ くる k_4 , k_5 の割合が k_2 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 k_3 , k_4 , k_5 の値が 3b の o_{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 9benzyl-10-methylacridinium iodide

リジニウム (4) ⁸⁾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(σ_{ct} 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(10*H*), 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 Singer⁶⁾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 がおこり,消光の確率が高ければ効果的な消光が溶媒 かごの中でおこるはずである。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**の**は

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

で与えられる。

ここで $\boldsymbol{0}^{\circ}$ 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。

kg は消光反応の速度定数

r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。

 $k_q = k_d \cdot k_e / (k_e + k_{-d}) = k_d \cdot p$

ka 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

 $\boldsymbol{\Phi} = \boldsymbol{\Phi}^{0} \boldsymbol{k}_{-d} / (\boldsymbol{k}_{-d} + \boldsymbol{k}_{e}) = \boldsymbol{\Phi}^{0} \boldsymbol{k}_{-d} \cdot \boldsymbol{p} / \boldsymbol{k}_{e}$

 $= \boldsymbol{\Phi}^{0}(k_{e}/p - p \cdot k_{e}/p)p/k_{e} = \boldsymbol{\Phi}^{0}(1 - p)$

即ち, $\varphi^0 = \varphi/(1-p)$ と表わされる。

いま,発光系(A),(B)において, k_a , o^o 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。

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

このように、化学発光量子収率 $\boldsymbol{0}$ における化学発光 消光の効果は Stern-Volmer 解析から得られる $p[k_q/k_d]$ 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 $K_{Sv} \ge \tau$ の 値 か ら($\tau = 7.6 \times 10^{-9}$ s)¹⁰, k_q (4) =1.4×10⁹, k_q (3b) =1.9×10¹⁰, $k_q(3c) = 1.9 \times 10^{10}$ dm³mol⁻¹s⁻¹と なる。

上の関係から

ここで, **0**⁰ ≥ 2.5×10⁻³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,

-257 -

3b, **3c** の場合, $1-p=1-k_q/k_d$ から $k_d = k_q$, また, $k_q = 1.9 \times 10^{10}$ と計算されたことから, $k_d = k_q$ (**3b**) $= k_q$ (**3c**) = 1.9×10^{10} dm³mol⁻¹s⁻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 η) 計算された値, 1.1×10^{10} dm³mol⁻¹s⁻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).
- 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).
- G. Perkizas, J. Nikokavouras, *Monatsh. Chem.*, 117, 89 (1986).
- 10) K. D. Legg, D. M. Hercules, J. Am. Chem. Soc.,91, 1902 (1969).