

7-位に電子供与性基を有する 4-メチルクマリン誘導体の光反応性

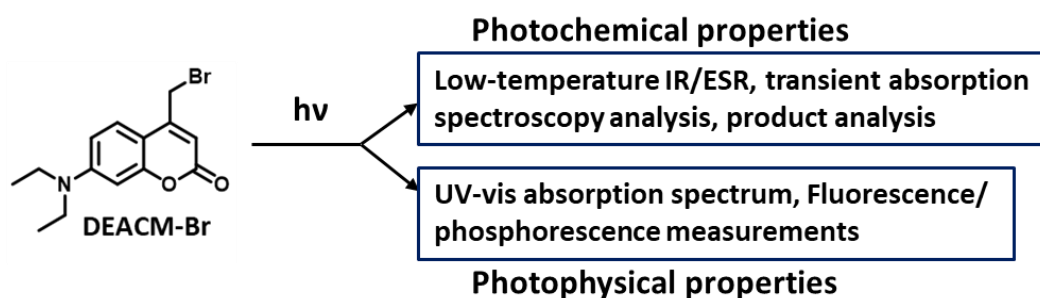
(広大院理) 安倍 学・○高野 真綾

The Photoreaction of coumarin-4-yl-methyl derivatives featuring electron donating groups at 7-position (*Graduate School of Science, Hiroshima University*) Manabu Abe, ○Ma-aya Takano

4-Methyl-coumarin derivatives have been widely utilized as fluorophores and photolabile protecting groups (PPG). When an amino group is introduced at 7-position, the absorption maximum will be bathochromically shifted. Thus, 7-diethylamino-4-methyl coumarin (DEACM) is often used as PPG. However, that photoreaction mechanism of DEACM caged compound is still unclear. In this study, the photochemistry of DEACM-Br featuring Br at C4-position was studied in detail using low-temperature IR/ESR measurement, transient absorption measurement, product analysis, and spectroscopic measurements were conducted.

Keywords : 7-diethylamino-4-bromomethyl coumarin; photochemical property ; photophysical property

クマリンの7位にジエチルアミノ基を導入した DEACM は光解離性保護基(PPG)としてよく用いられてきた¹⁾. しかしながら, 解離過程がホモリシスかヘテロリシスか, その詳しい反応機構については未だに議論の余地が残っている. これまで, DEACM を PPG として用いた光反応では主生成物がアルコール体であることが確認されており, この反応は励起一重項状態からのヘテロリシスで進行すると考えられている. 近年, 興味深いことに, Winter らによってこの光反応中間体であるカチオン種が基底三重項状態を取ることが量子化学計算の結果から示唆され²⁾, DEACM の光反応の反応機構に対する議論の幅が広がった. そこで, 本研究ではシンプルなモデル分子として, 脱離基に Br を導入した DEACM-Br の光化学的・光物理的性質について低温 IR, ESR, 過渡吸収などの分光学的調査, 生成物分析を用いて調査し, DEACM を PPG として用いたときの光反応機構について新たな知見を得た. また, 蛍光色素として盛んに用いられるクマリンの励起一重項が酸素によってクエンチされる現象について初めて詳細に議論した.



- 1) Klán, P.; Šolomek, T.; Bochet, G. C.; Blanc, A.; Givens, R.; Rubina, N.; Popik, V.; Kostikov, A.; Wirz, *J. Chem. Rev.* **2013**, *113*, 119-191.
- 2) Albright, T. R.; Winter, A. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137* (9), 3402–3410.