

アクリダン構造を有する 1,2-ジオキセタン誘導体の結晶化学発光反応の解析

(電通大院情報理工¹⁾) ○石川 健晴¹・松橋 千尋¹・牧 昌次郎¹・平野 誉¹

Chemiluminescence Property of 1,2-Dioxetanes with an Acridan Moiety in the Crystalline State (¹*Grad. School of Informatics and Engineering, Univ. of Electro-Commun.*)

○Takeharu Ishikawa,¹ Chihiro Matsuhashi,¹ Shojiro Maki,¹ Takashi Hirano¹

1,2-Dioxetanes show chemiluminescence (CL) by their thermolytic reactions. In the case of CL in the crystalline state, progress of a CL reaction can be tracked by photon detection in real time. Thus, a crystalline-state CL reaction is valuable to clarify the reaction mechanism. Based on this idea, we have investigated crystalline-state CL reactions of 1,2-dioxetanes **1** with the adamantane and *N*-acetate acridan moieties. In this study, we investigated crystalline state CL properties of the 1,2-dioxetanes having a nitroaryl (such as 4'-nitrobiphenyl) ester on the *N*-acetate residue. Crystalline-state CL of 4'-nitrobiphenyl ester derivative **1a** showed characteristic emission band around 600 nm, suggesting formation of an exciplex in crystal. We will discuss the correlation between CL properties and crystal structural changes at heating conditions for the reaction mechanism.

Keywords : Chemiluminescence; 1,2-Dioxetane; Crystalline-state Reaction; Molecular Crystal

1,2-ジオキセタンは、熱分解により励起状態のカルボニル生成物を生じて化学発光を示す。この反応を分子結晶内で起こすと、結晶中での反応進行を発光検出で追跡でき、反応機構の解明に繋がると期待される。そのため、本研究ではアダマンタンと *N*-アセテートアクリダン構造を有する安定 1,2-ジオキセタン **1**¹⁾ の結晶状態での化学発光を検討した。今回、*N*-アセテート部位が 4'-ニトロビフェニル等ニトロアールのエステルである誘導体を用いて、結晶加熱時の化学発光特性と結晶構造変化の関係について調査した結果を報告する。

4'-ニトロビフェニルのエステル体 **1a** の結晶試料を 90 °C に加熱すると極大波長 600 nm 付近に幅広い発光が観測された (Fig. 1)。アクリダン構造を持つ 1,2-ジオキセタンは、溶液中の熱分解で励起状態のアクリドンを生成し、極大波長 400-450 nm の発光を示すため²⁾, **1a** 結晶加熱時の 600 nm の発光は結晶中での励起錯体形成による新たな発光と予想される。**1a** の結晶構造や励起錯体の生成機構を含めた反応解析を踏まえて反応機構を議論する。

1) Imanishi, T.; Ueda, Y.; Tainaka, R.; Miyashita, K.; Hoshino, N. *Tetrahedron Lett.* **1997**, 38, 841.

2) Roda, A.; Di Fusco, M.; Quintavalla, A.; Guardigli, M.; Mirasoli, M.; Lombardo, M.; Trombini, C. *Anal. Chem.* **2012**, 84, 9913.

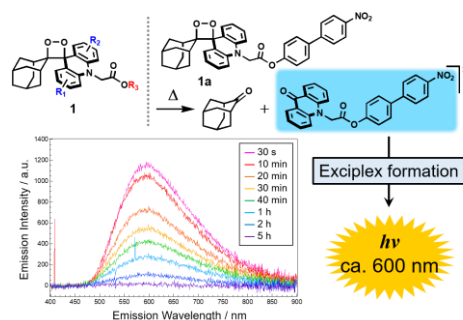


Fig. 1. Chemiluminescence spectra of **1a** in the crystalline state heated at 90 °C.