

三つ葉型アジンの溶媒に依存した光学特性変化

(福井大院工) ○谷口 典穂・内藤 順也・宮川 しのぶ・徳永 雄次

Solvatochromic Behavior of Trefoil-Shaped Azine (*Graduate School of Engineering, University of Fukui*) ○Noriho Taniguchi, Masaya Naito, Shinobu Miyagawa, Yuji Tokunaga

We synthesized a trefoil-shaped azine **1** from 1,3,5-triformylphloroglucinol and corresponding hydrazones. The yellowish CHCl_3 solution of the azine changed to deepen by adding DMSO. UV-Vis absorption spectra of the solutions showed that an absorption band at 342 nm was decreased in intensity and that at 437 nm was increased during addition of DMSO. ^1H NMR analysis demonstrated that the azine existed as an equilibrium mixture of two geometrical tautomers in CDCl_3 , and that the ratios of them were depended on $\text{DMSO}-d_6$ proportions.

Keywords : Salicylaldehyde Azine; Solvatochromism

外部刺激に応答して光学特性が変化する化合物は、分子センサーや分子スイッチへの応用につながるため注目されている。我々はサリチルアルデヒドアジン誘導体の光学特性に関する研究を行っており、本誘導体に加える塩基量に従った多段階の色調変化を示すことを見出している¹。本研究で我々は三つ葉型アジン誘導体 **1** が溶媒の変化に伴い色調が変化するソルバトクロミック特性を示すことを見出した。

1,3,5-トリホルミルフロログルシノールと対応するヒドラゾンより三つ葉型アジン **1** を合成した。**1** の構造は単結晶 XRD により同定した。**1** の CHCl_3 溶液は DMSO の添加により淡黄色から黄色に変化した。UV-Vis 吸収スペクトル解析により、**1** の CHCl_3 溶液は DMSO 比率の増加に伴い $\lambda_{\text{abs}} = 342 \text{ nm}$ の減少と $\lambda_{\text{abs}} = 437 \text{ nm}$ の増大とが観測された (Figure 1)。 ^1H NMR 解析により、**1** は CDCl_3 中においてジオメトリに関する 2 種類の互変異性体の平衡混合物であり、DMSO- d_6 比率の増加に伴って異性体の比率が変化することが明らかになった。以上の解析により **1** のソルバトクロミック特性は互変異性体の存在比の変化に起因することが判明した。

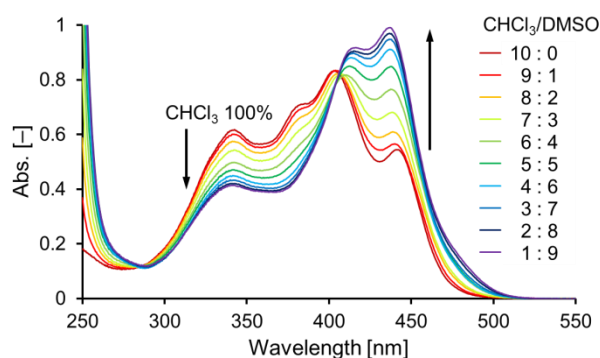
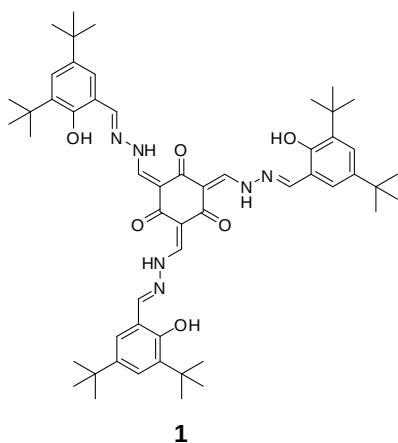


Figure 1. $\text{CHCl}_3/\text{DMSO}$ 混合溶媒中における **1** の UV-Vis 吸収スペクトル (0.10 mM, $d = 1 \text{ mm}$).

1) Taniguchi, N.; Naito, M.; Miyagawa, S.; Tokunaga, Y. *RSC Adv.* **2021**, *11*, 24022–24026.