

過渡吸収分光分析及び生成物分析による 7-diethylamino-4-methyl-coumarin 誘導体の光反応機構解析

(広大院先進理工) ○高野 真綾・安倍 学

Spectroscopic and product analysis of photolysis of 4-methyl coumarin derivatives bearing electron donating group at 7-position (*Department of Chemistry, Graduate School of Advanced Science and Engineering, Hiroshima University*)○Takano Ma-aya, Abe Manabu

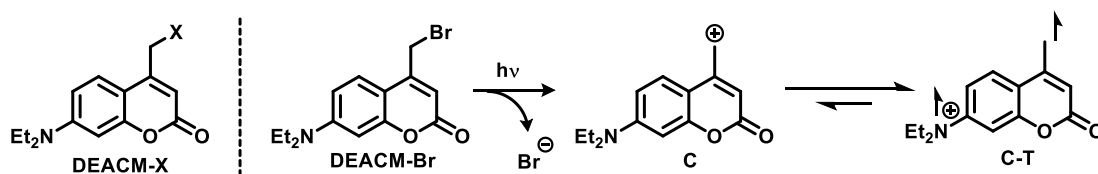
4-Methyl coumarin derivatives with an electron-donating substituent at the 7-position have been studied for over 40 years as photolabile protecting groups (PPG). In particular, 7-diethylamino-4-methyl coumarin (DEACM) derivatives have been widely used as PPG because of their absorption in visible region and high absorption coefficient. In the photoreaction of DEACM-X with a leaving group (X) at the 4-position, the heterolysis of the C-X bond has been proposed to give X^- and the carbocation intermediate **C**. Interestingly, the triplet ground state **C-T** was proposed by quantum chemical calculations.

In this study, we investigated the photoreaction of DEACM-Br with X = Br as a leaving group using low-temperature infrared spectroscopy, electron paramagnetic resonance, transient absorption, and product analysis to verify the generation of **C-T**. The photoreaction product analysis of DEACM-Br in the presence of 2,2,6,6-tetramethylpiperidine 1-oxyl (TEMPO) as a radical scavenger showed strong evidence for the generation of **C-T**.

Keywords : coumarin; photolabile protecting group; transient absorption(TA) analysis ; product analysis

7位に電子供与性置換基を有する 4-methyl coumarin 誘導体は、光解離性保護基(PPG)として 40 年近く研究されてきた¹⁾。特に、7-diethylamino-4-methyl coumarin(DEACM)誘導体は可視光領域に吸収を持ち、その吸光係数が高いことから PPG として盛んに利用されている。4 位に脱離基(X)を持つ DEACM-X の光反応では、C-X 結合がヘテロリシス開裂して X^- と、カルボカチオン中間体 **C** が生じることが提唱されている。興味深いことに、そのカチオン **C** は三重項状態 **C-T** が基底状態であることが量子化学計算によって示唆されている²⁾。

本研究では脱離基として Br を導入した DEACM-Br の光反応を、低温赤外分光、電子スピン共鳴、過渡吸収、及び生成物分析を用いて調査し、**C-T** の発生を検証した。ラジカル捕捉剤である TEMPO 存在下での DEACM-Br の光反応生成物分析において、**C-T** の発生を強く示唆する証拠を得た。



1) Visible-to-NIR-Light Activated Release : From Small Molecules to Nanomaterials. Kand, D.; Klán, P.; Weinstein, R.; Slanina, T. *Chem. Rev.* **2020**, 120, 13135–13272.

2) A Fine Line Separates Carbocations from Diradical Ions in Donor-Unconjugated Cations. Albright, T. R.; Winter, A. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 137, 3402–3410.