

令和 2 年 6 月 23 日現在

機関番号：32702

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2019

課題番号：16K05707

研究課題名(和文) 固相での分子間水素結合にアシストされたジオキセタン型高効率化学発光系の構築

研究課題名(英文) Construction of dioxetane-type high-efficiency chemiluminescence system assisted by intermolecular hydrogen bonding in solid phase

研究代表者

渡辺 信子 (Watanabe, Nobuko)

神奈川大学・理学部・助教

研究者番号：40291744

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：ヒドロキシアリール置換ジオキセタンは、有機溶媒中、塩基処理によって電荷移動誘発分解(CTID)が進行し効率よく発光する。本研究では、このCTID型ジオキセタンの固体状態での高効率化学発光を実現するため、分子間水素結合能を有する化合物として有機超塩基を考えた。その基礎検討として、有機溶媒中、有機超塩基がCTID型ジオキセタンのトリガー試薬として十分に機能すること、そして分子間水素結合が特異な発光をもたらすことを見出した。また、固体での高い蛍光性を有するp-フェニレン骨格を導入したジオキセタンが水系媒体中で極めて高い効率で発光することを見出した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

3-ヒドロキシフェニル置換ジオキセタンに代表されるCTID型ジオキセタンは、蛍光性化合物からの発光と異なり光源を必要とせず、また感度も高く、医療衛生分野での生体内微量物質の検出に使用されているほか、分子イメージングへの応用も行なわれている。さらにポリマーへジオキセタンを導入し、ポリマーの機械的な応答をジオキセタンの分解発光で検出する検討も行なわれている。このような背景のもと、固体状態でジオキセタンの発光効率の良いCTID型発光系を組み上げることはジオキセタンの応用に大きく貢献すると期待できる。

研究成果の概要(英文)：Deprotonation of a dioxetane bearing a hydroxyaryl group generates an unstable dioxetane having oxidoaryl anion, which undergoes intramolecular charge-transfer-induced decomposition (CTID) to produce a singlet-excited carbonyl fragment while effectively emitting light especially in an aprotic polar solvent.

To realize highly efficient chemiluminescence of dioxetane in the solid state, we attempted CTID-type decomposition of dioxetane by using of intermolecular hydrogen bonding between a phenolic OH of dioxetane and an additive such as organic super base. As a preliminary study, we found that organic super bases can be used for CTID of dioxetane bearing a hydroxyaryl group in an organic solvent. In addition, we investigated base-induced decomposition of dioxetanes bearing a 3-hydroxyphenyl substituted with 4-p-oligophenylene moiety. Thus, we found that base-induced decomposition of these dioxetanes rapidly proceeded to give bright light even in water as well as in acetonitrile or DMSO.

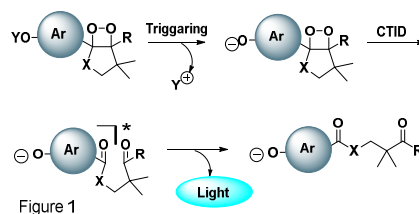
研究分野：有機光化学

キーワード：光有機化学 ジオキセタン 固体化学

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

3-ヒドロキシフェニル基に代表されるヒドロキシアリール置換ジオキセタンは、トリガーヒドロキシ基の塩基処理により生成するオキソアリール基からのジオキセタン O-O への電荷移動により分解(CTID: Charge-transfer-induced decomposition)し、1重項励起分子を生成して極めて効率よく発光する。CTID 型ジオキセタンは、発光制御の容易さから化学発光および生物発光機構の解明のみならず超高感度生化学・医療分析への応用の視点からも盛んに研究されてきた。われわれは熱安定性に優れた双環性ジオキセタン骨格を柱に、種々の機能発現を目指した新規ジオキセタン化合物の設計・合成を中心にその研究を広範に行ってきた(Figure 1)<sup>1), 2)</sup>。このような過程で、ジオキセタンの立体化学と発光特性の相関を知るといふ観点から先例のない固相発光(Topochemiluminescence)について研究を開始した。本研究では、ヒドロキシアリール置換ジオキセタンの結晶を始めとした固体状態において分子間水素結合を積極的に利用して高効率化学発光系を構築することを考えた。



### 2. 研究の目的

本研究は、ヒドロキシアリール置換ジオキセタンの結晶を始めとした固体状態における分子間水素結合を積極的に利用し、先例のない固相での高効率化学発光の実現を目的とした。

ヒドロキシアリール(HOAr-)基を有するジオキセタンは塩基処理により CTID を起こし効率よく発光する。一方、ジオキセタンの単なる熱分解では3重項励起分子を主に生成するため効率の良い発光は起こらない。そこで固体状態での高効率発光を実現するため、ジオキセタンの HOAr-基との分子内あるいは分子間水素結合を利用して CTID 型の分解を固体状態で進行させることにし、水素結合の強さに応じた温度制御による CTID 型発光や、溶液系では達成できない制御された空間での分子間相互作用によるユニークな化学発光系の実現を目指した。

### 3. 研究の方法

ヒドロキシアリール置換ジオキセタンの CTID 型分解を固体状態で進行させるため、水素結合受容能を有する化合物との混晶生成と、分子内に水素結合受容能を有する置換基を導入したジオキセタンの利用を検討した。水素結合受容能を有する化合物として、これまでジオキセタンのトリガー試薬としてはほとんど使用されていない結晶性有機超塩基の利用を考え、まず溶液中での基礎検討を行った。分子内に水素結合受容能を有する置換基を導入したジオキセタンとしては、4-ベンゾアゾリル-3-ヒドロキシフェニル置換ジオキセタンについて固体状態での速度論的解析を行った。さらに、固体で高い蛍光性を有する *p*-フェニレン骨格を導入したジオキセタンの利用を考え、溶液中での反応について基礎検討を行った。また、固体状態の発光として、結晶性有機超塩基あるいはアルカリ金属炭酸塩とを混合粉砕した固体の加熱による発光を調べた。

### 4. 研究成果

#### (1) CTID 型ジオキセタンのトリガリング試薬としての有機超塩基の利用：

CTID 型ジオキセタンのトリガリング試薬として、いわゆる有機超塩基が利用可能であることを明らかにした<sup>3), 4)</sup>。この結果は、CTID 型ジオキセタンのトリガリング系の構築の幅を広げた点で重要である。また、TBD(1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-ene)系においてジオキセタン O-O への NH 基の水素結合によって、分解速度の加速が起こることを明らかにした。さらに、ジアニオンの生成も可能なジオキセタンでは、用いる有機超塩基に応じた異なる発光が観測され、トリガーとして用いる塩基を分子認識に応用できる可能性が示唆された。

CTID 型ジオキセタンの塩基誘発分解においては、OH<sup>-</sup>と F<sup>-</sup>のような無機塩基、そしてアルカリ金属アルコキシド類が通常用いられてきた。一方、アミンなどの有機塩基は、ジオキセタン O-O への求核攻撃の可能性、あるいはジオキセタンの無輻射分解へと導く電子供与体としての能力のためほとんど使用されてこなかった。しかし、有機塩基は非極性溶媒にも溶解すること、さらに非水系での扱いが容易であるというメリットを有し、いわゆる有機超塩基が種々の塩基触媒反応のために開発されてきている。そこで、有機超塩基がヒドロキシアリール置換ジオキセタンの発光分解のトリガリング試薬として化学発光分解を効率よく誘発するか検討した。

基本骨格の 3-ヒドロキシフェニル置換ジオキセタン **1**、最も効率の良い CTID-活性ジオキセタンの一つとしてすでに報告している 4-ベンゾオキサゾリル-3-ヒドロキシフェニル置換ジオキセタン **2a** およびその 3-ヒドロキシ-5-メトキシフェニル置換体 **2b**、さらにジアニオンによる発光も可能な 3,5-ジヒドロキシフェニル置換体 **2c** について検討した(Figure 2)。有機超塩基としては、pKa = 28.5~23.4 を示す 5 種類の典型的な化合物 ( BTPP [tert-butylimino]tris-(pyrrolydino)phosphorene], TBD, MTBD (7-methyl-1,5,7-

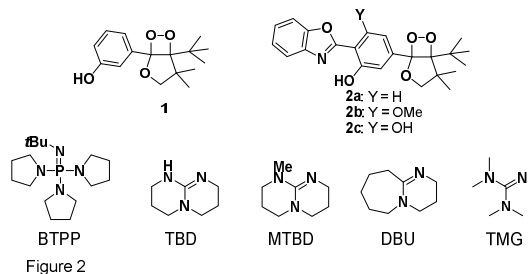


Figure 2

triazabicyclo[4.4.0]dec-5-ene), DBU (1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene), と TMG (1,1,3,3-tetramethylguanidine) を選んだ(Figure 2)。ジオキセタンに対して有機超塩基を 200 当量用い、CH<sub>3</sub>CN 中での発光分解を検討した(Table 1)。ジオキセタン **1,2a** および **2b** では比較対照となる TBAF (tetrabutylammonium fluoride)と同じ発光スペクトルを示し、TMG では若干低いものの他の塩基では同等かむしろ効率の良い発光を示し、これら有機超塩基が CTID 型ジオキセタンのトリガー試薬として十分に機能することが明らかになった。一方分解速度は有機超塩基により異なり、ジオキセタン **1** では、その擬一次反応速度定数  $k^{\text{CTID}}$  が塩基の強さの順に BTTP > TBD > MTBD > DBU > TMG と減少した。一方、Table 1 に示すように **2a** および **2b** では TBD のみが異なる傾向を示した。

Table 1. Chemiluminescence properties for organic superbase-induced decomposition of dioxetane **1** and **2a–2c** in CH<sub>3</sub>CN)

	Base	BTTP	TBD	MTBD	DBU	TMG	TBAF
	$\text{AN}_p\text{Ka}^{\text{b}}$	28.4	26	25.5	24.3	23.4	-----
<b>1</b>	$\lambda_{\text{max}} / \text{nm}$	471	471	471	471	471	467
	$\Phi^{\text{CL}}$	0.13	0.14	0.11	0.12	0.086	0.10
	$k^{\text{CTID}} / \text{s}^{-1}$	$5.4 \times 10^{-2}$	$2.5 \times 10^{-2}$	$6.9 \times 10^{-3}$	$1.3 \times 10^{-3}$	$8.5 \times 10^{-4}$	$3.6 \times 10^{-2}$
<b>2a</b> (45°C)	$\lambda_{\text{max}} / \text{nm}$	490	490	490	490	490	490
	$\Phi^{\text{CL}}$	0.32	0.34	0.30	0.33	0.26	0.33
	$k^{\text{CTID}} / \text{s}^{-1}$	$1.5 \times 10^{-3}$	$7.0 \times 10^{-4}$	$7.8 \times 10^{-4}$	$5.9 \times 10^{-4}$	$2.8 \times 10^{-2}$	$1.5 \times 10^{-3}$
<b>2b</b> (45°C)	$\lambda_{\text{max}} / \text{nm}$	487	487	487	487	487	487
	$\Phi^{\text{CL}}$	0.25	0.25	0.23	0.23	0.18	0.24
	$k^{\text{CTID}} / \text{s}^{-1}$	$1.8 \times 10^{-3}$	$8.2 \times 10^{-4}$	$1.0 \times 10^{-3}$	$9.3 \times 10^{-4}$	$6.3 \times 10^{-4}$	$1.7 \times 10^{-3}$
<b>2c</b>	$\lambda_{\text{max}} / \text{nm}$	560	535	535	498	498	560
	$\Phi^{\text{CL}}$	0.0091	0.031	0.015	0.0077	0.0057	0.012
	$k^{\text{CTID}} / \text{s}^{-1}$	$4.8 \times 10^{-2}$	$9.7 \times 10^{-2}$	$2.2 \times 10^{-3}$	$8.8 \times 10^{-4}$	$8.1 \times 10^{-4}$	$6.0 \times 10^{-1}$

a) A solution of a dioxetane in CH<sub>3</sub>CN ( $1.0 \times 10^{-4}$  M, 1 mL) was added to a solution of a base in CH<sub>3</sub>CN ( $1.0 \times 10^{-2}$  M, 2 mL) at 25°C. b) Reference 5.

さらに、モノアニオンおよびジアニオンの生成可能な **2c** では用いる塩基に応じた特徴ある発光を示すことが分かった(Figure 3)。塩基性度の高い BTTP では、TBAF と同じく  $\lambda_{\text{max}} = 560$  nm のジアニオンに対応する橙色発光を示すのに対し、塩基性度の低い DBU および TMG では  $\lambda_{\text{max}} = 498$  nm のモノアニオンに対応する青緑色発光を示した。さらに TBD および MTBD では両者と異なる  $\lambda_{\text{max}} = 535$  nm の緑黄色発光を示し、特に TBD は BTTP よりも分解速度の速い、最も効率の良い発光を示した。この TBD での特徴ある発光は、2 個目のトリガー-HO 基に対し 2 個目の TBD がコンタクトイオンペアあるいは分極した水素結合を生成すると同時に、TBD のもう一方の NH 基が近傍に存在するジオキセタン O-O との間に水素結合を形成し、Figure 3 に示したような錯体を形成して発光するためと考えられた。

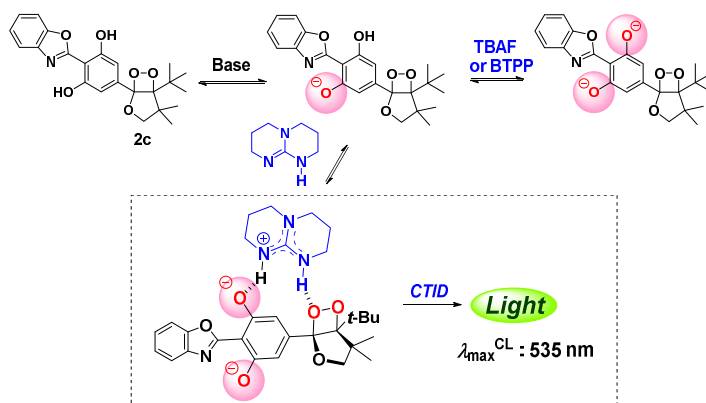


Figure 3

有機超塩基による CTID 型ジオキセタンのトリガリングについて 4-ベンゾイミダゾール体 **3a,3b** および **3c** についても検討した(Figure 4)。**3a** および **3b** は、比較対照となる TBAF (tetrabutylammonium fluoride)と同じスペクトルの効率の良い発光を示し、ここでも有機超塩基が CTID 型ジオキセタンのトリガー試薬として十分に機能することを示した。分解速度は有機超塩基により異なり、**3a** および **3b** でも BTTP > TBD < MTBD > DBU > TMG と TBD が他の塩基と比較して pKa 強度の序列から外れる分解速度を示した。ジアニオンの生成が可能な **3c** では **2c** と同様に用いる塩基に応じた特徴ある発光を示すことが分かった。しかし、BTTP が  $\lambda_{\text{max}} = 532$  nm ( $\Phi^{\text{CL}} = 4.9 \times 10^{-4}$ ,  $k^{\text{CTID}} / \text{s}^{-1} = 1.5$ ) のジアニオンに対応する発光を示したのに

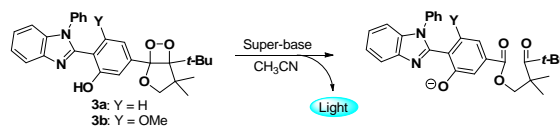


Figure 4

対し、TBAF は分解速度がより速いものの  $\lambda_{\max} = 501 \text{ nm}$  ( $\Phi^{\text{CL}} = 8.8 \times 10^{-3}$ ,  $k^{\text{CTID}} / \text{s}^{-1} = 16$ ) のモノアニオンに対応するより効率の良い発光を示すことが分かった。

## (2) 4-*p*-オリゴフェニレン-3-ヒドロキシフェニル置換ジオキサンの塩基誘発分解

固体での高い蛍光性を有する *p*-フェニレン骨格を導入したジオキサタン **4a–4d** (Figure 5) の発光分解の基礎検討として、非プロトン性極性有機溶媒中 ( $\text{CH}_3\text{CN}$  と  $\text{DMSO}$ ) と水中での塩基誘発分解について検討した。ターフェニル体 **4b** およびクオターフェニル体 **4c** が水系でも極めて効率の良い発光を示すことを見出した。水系で発光効率が激減する基本骨格 **1** と比較し、**4a–4c** では  $\text{CH}_3\text{CN}$  と  $\text{DMSO}$  中での発光効率の差が少なく、この差の大小が水系での効率の良し悪しを推定する指標となることを提示した<sup>6)</sup>。

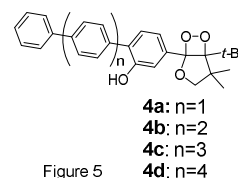


Figure 5

4-*p*-オリゴフェニレン **4a–4d** について、CTID 型ジオキサタンの発光測定に通常用いられる非プロトン性極性溶媒である  $\text{CH}_3\text{CN}$  と  $\text{DMSO}$  中で検討したところ、キンカーフェニル体 **4d** を除く **4a–4c** で母核ジオキサタン **1** に匹敵あるいはそれ以上の効率の高い発光を示すことが分かった。また、基本骨格および多くの CTID 型ジオキサタンでは  $\text{CH}_3\text{CN}$  に対し  $\text{DMSO}$  の発光効率が 2 倍程度の値を示すのに対し、**4a–4c** ではその差が 1.2 ~ 1.4 倍程度しかないことが分かった。この 2 種の溶媒に対する発光効率の差が少ないことから、水系での発光分解を検討した。その結果、基本骨格では水系での発光効率が  $\text{CH}_3\text{CN}$  中に比べ 1/10000 に減少するのに対し、**4a–4c** の減少率は 1/860, 1/75, 1/380 に留まった (Table 2)。

Table 2. Chemiluminescence properties of dioxetanes **1** and **4a–4d** bearing a 3-hydroxyphenyl substituted with a 4-*p*-oligophenylene moiety in  $\text{CH}_3\text{CN}$ ,  $\text{DMSO}$ <sup>a)</sup> or in  $\text{H}_2\text{O}$ <sup>b)</sup>

	Base/solvent(additive (20 eq))	$\lambda_{\max}^{\text{CL}} / \text{nm}$	$\Phi^{\text{CL}c)}$	$k^{\text{CTID}} / \text{s}^{-1}$	$t_{1/2} / \text{s}$
<b>1</b>	TBAF/ $\text{CH}_3\text{CN}$	467	$1.1 \times 10^{-1}$	$2.8 \times 10^{-2}$	25
	TBAF/ $\text{DMSO}$	471	$2.0 \times 10^{-1}$	$1.5 \times 10^{-1}$	4.7
	$\text{NaOH}/\text{H}_2\text{O}$	476	$1.1 \times 10^{-5}$	$8.6 \times 10^{-4}$	810
	$\text{NaOH}/\text{H}_2\text{O}$ ( $\beta$ -MCD (45 °C))	472	$1.0 \times 10^{-5}$	$5.3 \times 10^{-3}$	130
	$\text{NaOH}/\text{H}_2\text{O}$ (TBHP (45 °C))	472	$1.2 \times 10^{-3}$	$1.6 \times 10^{-3}$	420
<b>4a</b>	TBAF/ $\text{CH}_3\text{CN}$	482	$1.8 \times 10^{-1}$	$1.7 \times 10^{-1}$	4.2
	TBAF/ $\text{DMSO}$	483	$2.4 \times 10^{-1}$	$4.3 \times 10^{-1}$	1.6
	$\text{NaOH}/\text{H}_2\text{O}$	493	$2.1 \times 10^{-4}$	$7.2 \times 10^{-3}$	97
	$\text{NaOH}/\text{H}_2\text{O}$ ( $\beta$ -MCD (45 °C))	498	$6.2 \times 10^{-4}$	$1.3 \times 10^{-2}$	53
	$\text{NaOH}/\text{H}_2\text{O}$ (TBHP (45 °C))	492	$5.2 \times 10^{-2}$	$2.4 \times 10^{-3}$	290
<b>4b</b>	TBAF/ $\text{CH}_3\text{CN}$	503	$1.8 \times 10^{-1}$	$1.1 \times 10^{-1}$	6.2
	TBAF/ $\text{DMSO}$	506	$2.2 \times 10^{-1}$	$3.6 \times 10^{-1}$	1.9
	$\text{NaOH}/\text{H}_2\text{O}$	490	$2.4 \times 10^{-3}$	$1.6 \times 10^{-2}$	43
	$\text{NaOH}/\text{H}_2\text{O}$ ( $\beta$ -MCD (45 °C))	506	$1.6 \times 10^{-2}$	$1.8 \times 10^{-2}$	39
	$\text{NaOH}/\text{H}_2\text{O}$ (TBHP (45 °C))	503	$1.4 \times 10^{-1}$	$3.0 \times 10^{-3}$	240
<b>4c</b>	TBAF/ $\text{CH}_3\text{CN}$	547	$1.4 \times 10^{-1}$	$9.6 \times 10^{-2}$	7.2
	TBAF/ $\text{DMSO}$	545	$1.9 \times 10^{-1}$	$3.8 \times 10^{-1}$	1.8
	$\text{NaOH}/\text{H}_2\text{O}$	496	$3.7 \times 10^{-4}$	$1.7 \times 10^{-2}$	42
	$\text{NaOH}/\text{H}_2\text{O}$ ( $\beta$ -MCD (45 °C))	518	$3.1 \times 10^{-2}$	$1.5 \times 10^{-2}$	46
	$\text{NaOH}/\text{H}_2\text{O}$ (TBHP (45 °C))	530	$1.1 \times 10^{-1}$	$3.2 \times 10^{-3}$	220
<b>4d</b>	TBAF/ $\text{CH}_3\text{CN}$	607	$1.0 \times 10^{-2}$	$1.7 \times 10^{-1}$	4.1
	TBAF/ $\text{DMSO}$	590	$3.7 \times 10^{-2}$	$3.3 \times 10^{-1}$	2.1

a) A solution of dioxetane in  $\text{CH}_3\text{CN}$  ( $1.0 \times 10^{-4} \text{ M}$ , 0.1 mL) was added to a solution of TBAF in  $\text{CH}_3\text{CN}$ ,  $\text{DMSO}$  ( $6.9 \times 10^{-3} \text{ M}$ , 2.9 mL) or at 25 °C.

b) A solution of dioxetane in  $\text{CH}_3\text{CN}$  ( $1.0 \times 10^{-3} \text{ M}$ , 0.1 mL) was added to  $\text{NaOH}$  in water ( $6.9 \times 10^{-2} \text{ M}$ , 2.9 mL) at 25 °C.

さらに、水系での発光分解において  $\beta$ -MCD (methylated  $\beta$ -cyclodextrin) および界面活性剤 TBHP (tributylhexadecylphosphonium bromide) を添加したところ、ターフェニル体 **4b** およびクオターフェニル体 **4c** で著しい効果を示し、 $\beta$ -MCD では分解速度

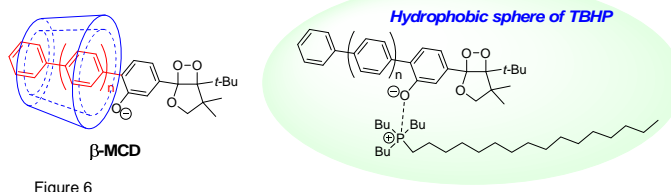


Figure 6

の低下なしでそれぞれの $\phi^{CL} = 1.6\%$ 、 $3.1\%$ の、TBHP では分解速度は 50 倍程度遅くなるものの $\phi^{CL} = 14\%$ 、 $11\%$ の極めて高い発光効率を示した。 $\beta$ -MCD ではジオキセタン $\text{の } 4\text{-}p\text{-}$ オリゴフェニレン部分がカプセル化されることによって、一方、TBHP ではオキシアニオン部分とのイオンペアの形成により TBHP により形成される疎水場に取り込まれることにより発光効率が著しく向上したと考えられた(Figure 6)。

(3) テトラヒドロフラン環にシクロペンタンおよびシクロヘキサン環が縮環した 3 環性ジオキセタンの溶媒および温度依存立体選択的合成とその発光: 3-ヒドロキシフェニル置換ジヒドロフラン  $5a\text{--}5c$  の立体異性ジオキセタンの合成では、溶媒および反応温度で立体選択性に差が生じた。立体異性ジオキセタンを固相で分解した場合、ジオキセタンの立体構造の履歴を残したまま分解することで異なる立体構造の分解物を与える可能性がある。 $5a\text{--}5c$  での立体選択性の知見は、固体発光を検討する候補となるジオキセタン合成の幅を広げるものである<sup>7)</sup>。

シクロヘキサンと縮環した 3-ヒドロキシフェニル置換ジヒドロフラン  $5a\text{--}5c$  の一重項酸素との反応を 6 種類の溶媒中、0 で行ったところ、それぞれ異なる  $\pi$  面選択性で対応する *syn* 体および *anti* 体のジオキセタン  $6a\text{--}6c$  が生成することが分かった(Figure 7, Table 3)。溶媒によって  $\pi$  面選択性が逆転しており、LSER (線形溶媒和エネルギー相関) 分析を行った。その結果、溶媒のルイス酸性/塩基性および HBD (水素結合供与体) / HBA (水素結合受容体) 能力が、この選択性における変化に重要な役割を果たすことが示唆された。

溶媒効果を検討した中から二つの溶媒、すなわち  $\text{CHCl}_3$  とトルエン中での反応に対する温度の効果を調べたところ  $\pi$  面選択性に関し大きな温度依存性が観測され、その解析からこの一重項酸素酸化反応が高度にエントロピー制御されたものであることが分かった。

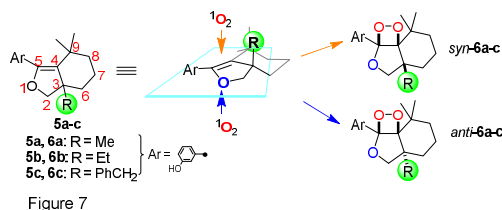


Figure 7

Table 3. Solvent effect on selectivity of *syn/anti*-stereoisomeric dioxetanes **6** for the singlet-oxygenation of dihydrofurans **5**.

Solvent	Ratio of <i>syn/anti</i> -dioxetane		
	<b>6a</b>	<b>6b</b>	<b>6c</b>
$\text{CHCl}_3$	13 / 87	5 / 95	21 / 79
MeOH	21 / 79	3 / 97	26 / 74
$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	24 / 76	12 / 88	53 / 47
$\text{CH}_3\text{CN}$	31 / 69	28 / 72	66 / 34
Toluene	79 / 21	31 / 69	94 / 6
acetone	90 / 10	46 / 54	95 / 5

(4) CTID 型ジオキセタンの固体熱分解における速度論的解析の検討: ジオキセタンの固体分解の速度論解析を行ない、予備的ではあるがジオキセタンの固体熱分解における活性化パラメーターが算出できることが分かった。

4 位アルキル鎖の異なる 1-(4-benzoazolyl-3-hydroxy-phenyl)-3,3-dimethyl-2,6,7-trioxabicyclo[3.2.0]heptane 構造のジオキセタン 3 種  $7a\text{--}7c$  を用い、融点測定用キャピラリー中でこれらの熱分解を行い、その経時変化を  $^1\text{H}$ NMR で追跡したところ一次反応速度式に従って分解し、定量的に相当するケトエステルを与えることが分かった。この分解を 3 点の温度で行い、ジオキセタンの固体熱分解における活性化パラメーターが算出できることが分かった。 $7b$  について各温度での分解速度定数を求めたグラフと Eyring plot を例示した(Figure 8)。

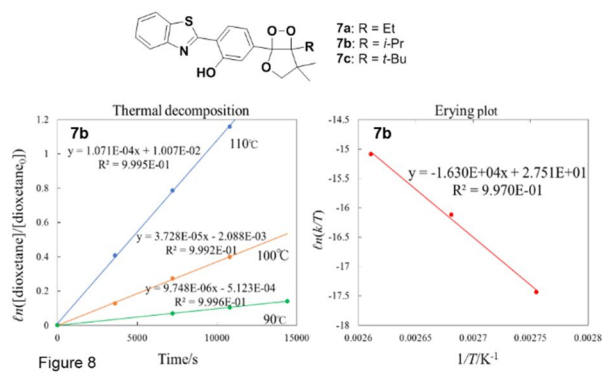


Figure 8

- 1) M. Matsumoto, N. Watanabe, *Bull. Chem. Soc. Jpn, Accounts*, **2005**, 78, 1899
- 2) M. Matsumoto, N. Watanabe, N. Hoshiya, H. K. Ijuin, *Chemical Record*, **2008**, 8, 213
- 3) N. Watanabe, A. Wakatsuki, H. K. Ijuin, Y. Kabe and M. Matsumoto, *Tetrahedron Letters*, **2018**, 59, 971.
- 4) N. Watanabe, K. Kumagai, R. Ohtuka, A. Wakatsuki, H. K. Ijuin, Y. Kabe and M. Matsumoto, *Heterocycles*, **2018**, 97, 1099.
- 5) I. Kaljurand, A. Kütt, L. Sooväli, T. Rodima, V. Mäemets, I. Leito and I. A. Koppel, *J Org. Chem.*, **2005**, 70, 1019.
- 6) N. Watanabe, H. Takatsuka, H. K. Ijuin, M. Matsumoto, *Tetrahedron*, **2020**, 76, 971.
- 7) N. Watanabe, K. Hiragaki, K. Tsurumi, H. K. Ijuin, and M. Matsumoto, *Tetrahedron*, **2017**, 73, 1845.

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 3件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 N. Watanabe, H. Takatsuka, H. K. Ijuin, and M. Matsumoto	4. 巻 76
2. 論文標題 Highly effective and rapid emission of light from bicyclic dioxetanes bearing a 3-hydroxyphenyl substituted with a 4-p-oligophenylene moiety in an aqueous system: Two different ways for the enhancement of chemiluminescence efficiency	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Tetrahedron	6. 最初と最後の頁 印刷中
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.tet.2020.131203	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 N. Watanabe, A. Wakatsuki, H. K. Ijuin, Y. Kabe and M. Matsumoto	4. 巻 59
2. 論文標題 Organic superbases-induced chemiluminescent decomposition of a hydroxyaryl-substituted dioxetane: Unique effect of a bifunctional guanidine base on the chemiluminescence profile of a bicyclic dioxetane bearing a 4-(benzoxazol-2-yl)-3,5-dihydroxyphenyl moiety	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Tetrahedron Letters	6. 最初と最後の頁 971-977
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.tetlet.2018.01.045	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 N. Watanabe, K. Kumagai, R. Ohtuka, A. Wakatsuki, H. K. Ijuin, Y. Kabe and M. Matsumoto	4. 巻 97
2. 論文標題 Notable difference between tetrabutylammonium fluoride and organic superbases as triggers for the chemiluminescent decomposition of bicyclic dioxetanes bearing a 4-(N-phenylbenzimidazole-2-yl)-3-hydroxyphenyl moiety	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Heterocycles	6. 最初と最後の頁 1099-1115
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3987/com-18-s(t)93	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 N. Watanabe, K. Hiragaki, K. Tsurumi, H. K. Ijuin, and M. Matsumoto	4. 巻 73
2. 論文標題 Solvent- and temperature-controlled inversion of $\pi$ -facial selectivity in the 1,2-cycloaddition of singlet oxygen to hydroxyphenyl-substituted cyclohexadihydrofurans	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Tetrahedron	6. 最初と最後の頁 1845-1853
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.tet.2017.02.038	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計3件 (うち招待講演 1件 / うち国際学会 0件)

1. 発表者名 渡邊信子
2. 発表標題 水素結合とジオキセタン型化学発光
3. 学会等名 生物発光化学発光研究会34回学術講演会 (招待講演)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 若月 愛結・渡邊 信子・伊集院 久子・加部 義夫・松本 正勝
2. 発表標題 有機強塩基に誘発されるフェノール置換ジオキセタンの化学発光
3. 学会等名 2017年光化学討論会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 若月 愛結・渡邊 信子・伊集院 久子・加部 義夫・松本 正勝
2. 発表標題 有機強塩基に誘発されるフェノール置換ジオキセタンの化学発光
3. 学会等名 生物発光化学発光研究会 第33回学術講演会
4. 発表年 2017年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分担者	松本 正勝  (Matsumoto Masakatsu)  (10260986)	神奈川大学・付置研究所・名誉教授   (32702)	
連携 研究者	伊集院 久子  (ijuin hisako)  (60398948)	神奈川大学・付置研究所・研究員   (32702)	