

分子相互作用を調整したアダマンチリデンアダマンタン 1,2-ジオキセタン(Adox)誘導体の結晶化学発光反応解析

(電通大院情報理工¹・電通大研セ²・自治医科大医³) ○上田 新¹・松橋千尋²・佐藤文菜³・牧昌次郎¹・平野 誉¹

Analysis of Crystalline-State Chemiluminescence Reactions of Adamantylideneadamantane 1,2-Dioxetane (Adox) Derivatives with Tuned Intermolecular Interactions (¹Graduate School of Informatics and Engineering, The University of Electro-Communications, ²Coordinated Center for UEC Research Facilities, The University of Electro-Communications, ³Faculty of Medicine, Jichi Medical University) ○Neo Ueda¹, Chihiro Matsuhashi², Ayana Sato³, Shojiro Maki¹, Takashi Hirano¹

Our goal is to develop a kinetic theory for chemical reactions in the crystalline state using chemiluminescence (CL). To overcome a weakness of adamantylideneadamantane 1,2-dioxetane (Adox) crystals for crystalline-state CL study, we have synthesized Adox derivatives with side chains for enhancing intermolecular interactions in crystals. We have analyzed CL reactions and changes in the crystal structures under heating conditions to understand reaction mechanisms. Based on the results, we will discuss the effect of crystal structure on reactivity, and the unique features of reaction kinetics in the crystalline state.

Keywords : Reaction kinetics, Soft crystals, Chemiluminescence, 1,2-Dioxetane

結晶状態における化学反応の理論構築を目的として、化学発光 (chemiluminescence, CL) を活用した反応解析を行った。CL は化学反応によって励起分子が発光する現象であり、発光検出により結晶中で進行する反応を高感度で追跡できるため、結晶中での反応メカニズム解析に有用である¹⁾。実際にアダマンチリデンアダマンタン 1,2-ジオキセタン (Adox) の結晶中での CL 解析を行った結果、反応初期の零次反度論に従う挙動が見出された²⁾。しかし、Adox 結晶は反応進行に伴う破砕が起きやすい課題があった。本研究では、分子間相互作用による結晶構造の安定性を向上させるために Adox 骨格に側鎖を導入した誘導体 **1** を合成した。誘導体 **1** の結晶を作製し、加熱による化学発光反応を解析したところ、Adox 結晶よりも長く結晶状態を維持させながら反応追跡できることがわかった。特に誘導体 **1** も反応初期に零次速度論に従う挙動が確認され、溶液中での一次速度論とは異なる反応性を示した。発表では結晶構造と反応性の関係および結晶状態に特有の反応速度論の特徴の詳細を解説する。結果は新たなソフトクリスタル化学発光系の設計や発光材料開発の分子基盤を提供する。



1) T. Hirano, C. Matsuhashi, *J. Photochem. Photobiol. C*, **51**, 100483 (2022).

2) C. Matsuhashi, H. Fujisawa, M. Ryu, T. Tsujii, J. Morikawa, H. Oyama, H. Uekusa, S. Maki, T. Hirano, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **95**, 413-420 (2022).