

クマリン誘導体の 蛍光特性の解析

徳島県立脇町高等学校

2年

浦川真衣奈

津村穂乃香

古澤凜

動機



図1 桜餅

(出典 Precious.jp <https://precious.jp/articles/-/423> より)

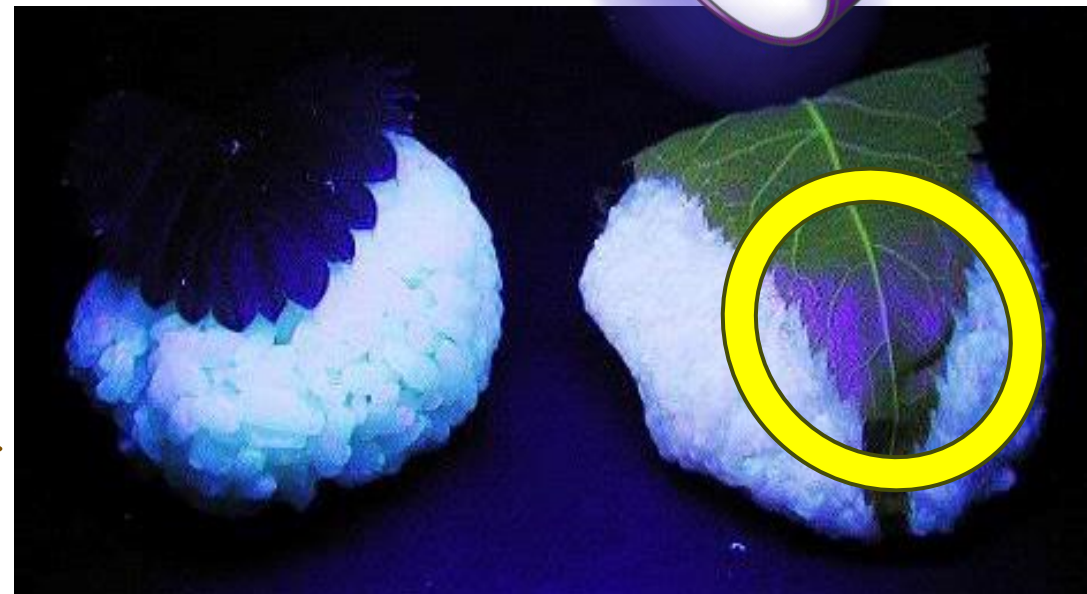
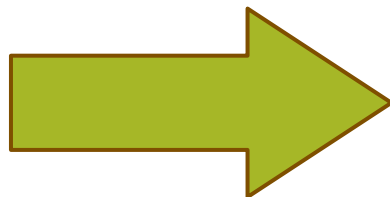


図2 桜餅にブラックライトを当てる様子

(出典 なーるごったい <http://haa.cocolog-nifty.com/main/2009/03/post-039b.html> より)

先行研究より

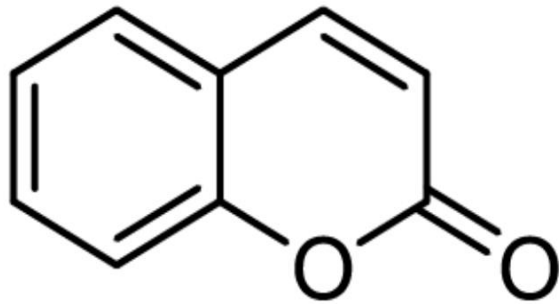


図3 クマリン

クマリンは桜の葉や医薬品などに含まれる芳香族化合物である。蛍光量子収率0.01~0.02ほどの弱い蛍光しか示さない。

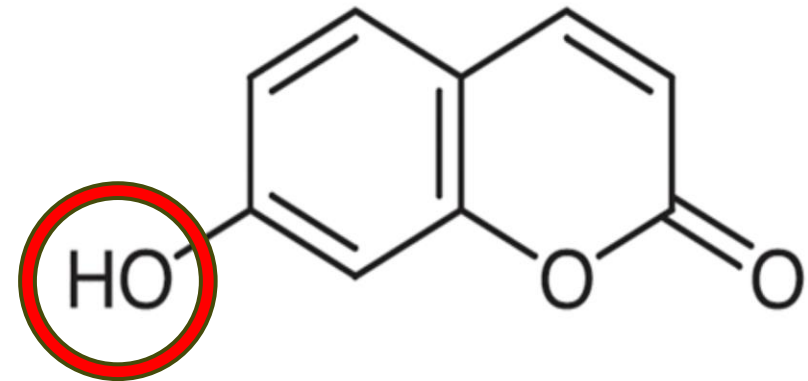
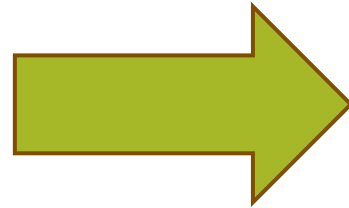


図4 クマリンー置換化合物

電子供与性基（ヒドロキシ基など）を置換することによって強い蛍光を示すようになる。

先行研究より



図5 クマリン一置換化合物

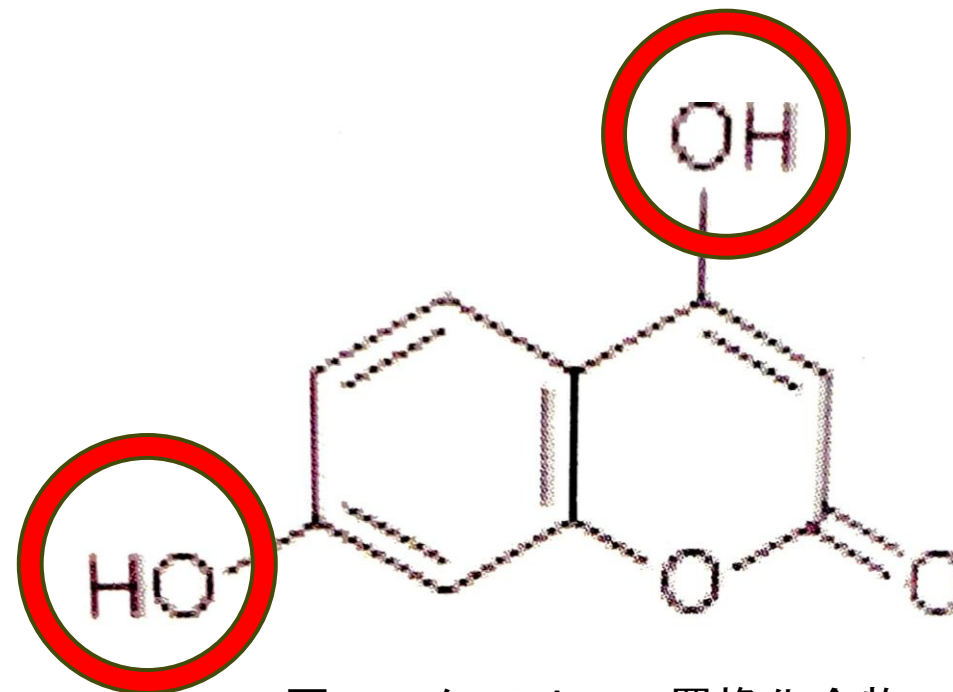


図6 クマリン二置換化合物



強い蛍光特性を示す

本研究の目的

クマリンニ置換関連化合物に電子供与性基や電子求引性基をもつ物質を合成させて、どの置換体で蛍光特性が強くなるのかを調べる。

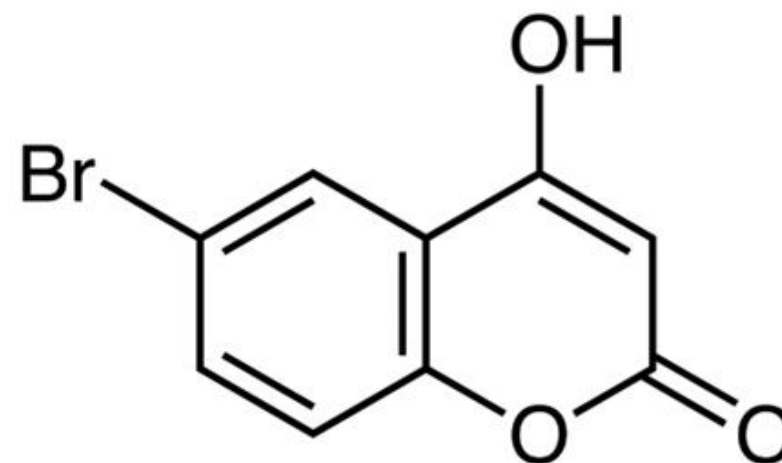


図7 クマリンニ置換関連化合物
(6-ブロモ-4-ヒドロキシクマリン)

合成させる物質

1. フェニルボロン酸

ベンゼン環に 電子求引性基 と 電子供与性基 をもつ

2. 4-メトキシ・4-メチル

ベンゼン環に 電子供与性基 を持つ

3. 4-ニトロ・4-トリフルオロメトキシ

ベンゼン環に 電子求引性基 を持つ

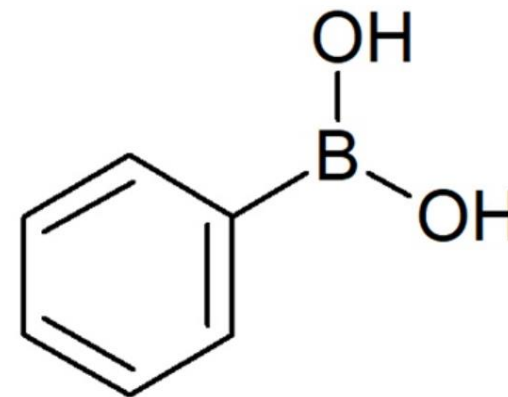
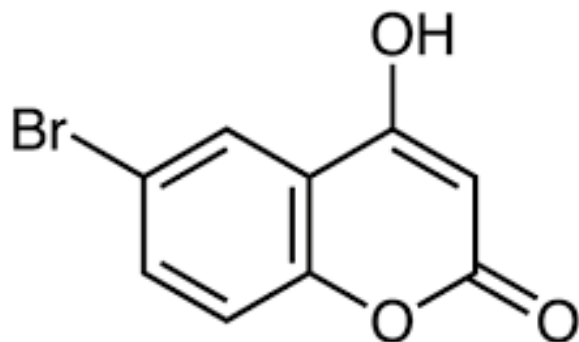


図8 フェニルボロン酸

実験方法

以下の組み合わせで鈴木・宮浦クロスカップリングをする



- ①フェニルボロン酸
- ②4-メトキシ・4-メチル
- ③4-ニトロ・4-トリフルオロメトキシ

図9 クマリン二置換関連化合物
(6-ブromo-4-ヒドロキシクマリン)



シリカゲルTLCによる生成物の分析

実験の手順

(1). 蒸留水2mlに炭酸カリウム21mgを溶解させる。

(2). 50mlナスフラスコに

- (1)の混合物
- 6-ブロモ-4-ヒドロキシクマリン48mg
- フェニルボロン酸24mg
- テトラキスパラジウム5mg
- テトラヒドロフラン(溶媒)5ml

を加えて、ジムロートで一時間還流し、クロスカップリングする。



図10 還流の様子

実験の手順

(3)、(2)を室温まで冷却後、3%酢酸により中和する。

(4)、(3)をジエチルエーテル(5ml ✕ 3回)で抽出後、無水硫酸マグネシウムで脱水乾燥する。



図 1 1 還流後

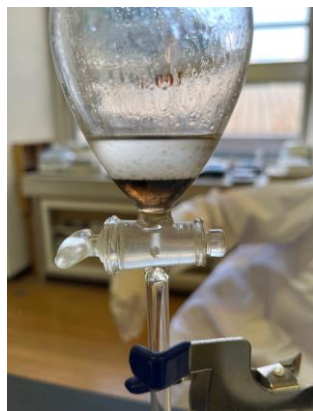


図 1 2 抽出の様子

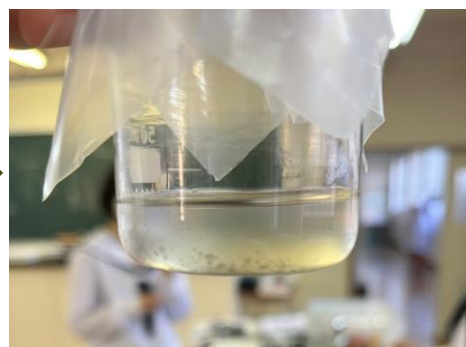


図 1 3 抽出後

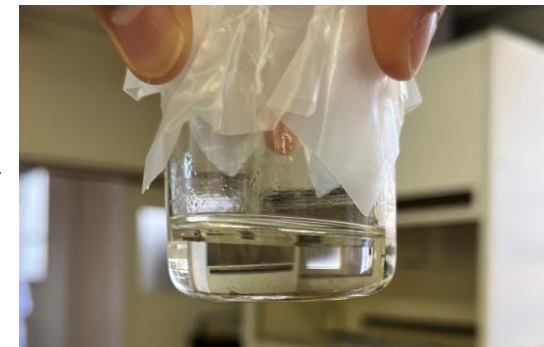


図 1 4 脱水後

実験の手順

(5)、(4)を自然濾過によって得られた溶液を、シリカゲルTLCによって生成物を分析する。

展開溶媒

アセトン:クロロホルム=5 : 1

* TLCの分析はクマリンニ置換化合物と比較する



図 1 4 シリカゲルTLC板を用いた展開の様子

結果 1

(●が生成物、●クマリン二置換関連化合物のみ)



図 1 5 ①の生成物のスポット

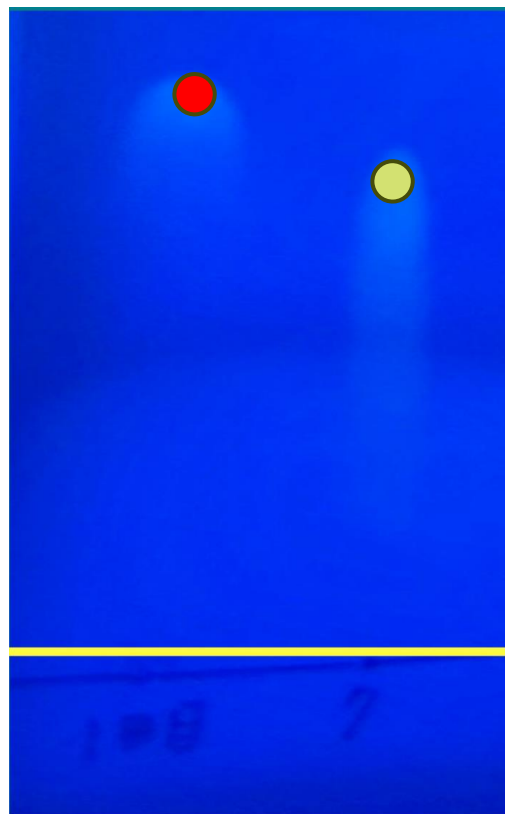


図 1 6 ②の生成物のスポット



図 1 7 ③の生成物のスポット

結果 2

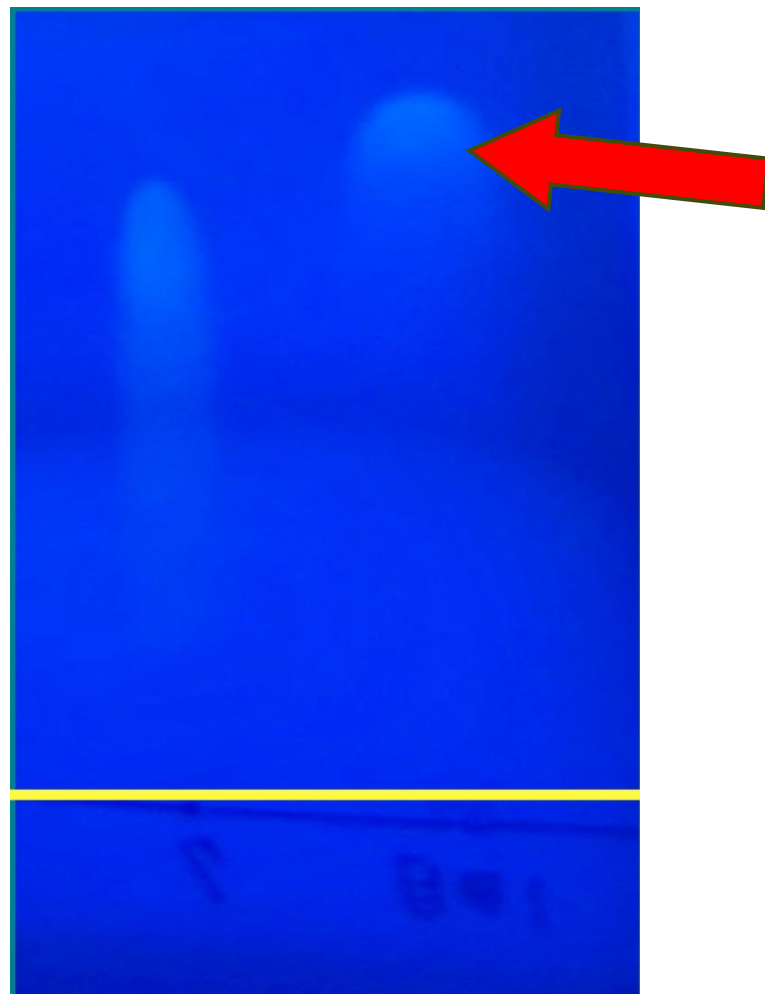


図 1 8 ①②の生成物のスポットの参考

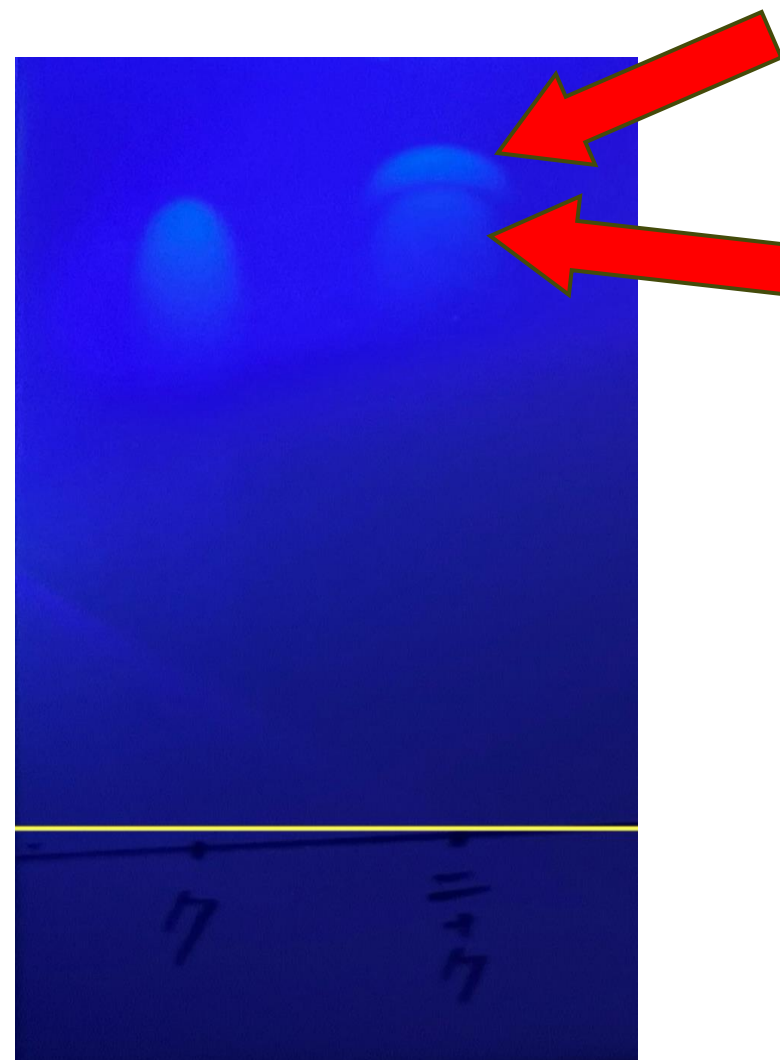


図 1 9 ③の生成物のスポット

結果 3

- 電子供与性基のみを持つ4-メトキシ・4-メチルの生成物のスポットの位置が一番高く上がった
- 電子求引性基を持つ4-ニトロ・4トリフルオロメトキシとの生成物のスポットの位置が一番低い

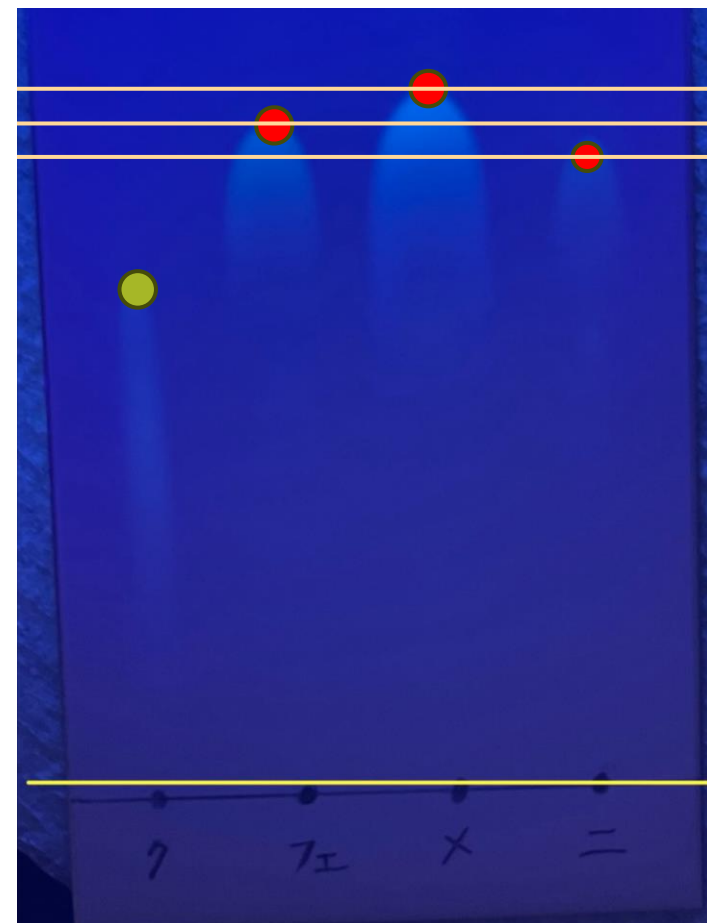


図20 比較画像
(左から クマリンニ置換関連化合物 ① ② ③)

考察

- 反応前と反応後のスポットの位置が変化した。
- ブラックライトを当てた際に光った
→ 蛍光特性を持つ生成物を得られた。
- 電子供与性基を持つ物質は反応の前後で極性の変化が大きい
→ 電子供与性基が蛍光特性に強く影響する可能性がある

今後の展望

蛍光分光光度計を用いてどの置換体が蛍光特性を強く示すのかを明らかにし、その詳しい構造を核磁気共鳴装置によって解析する。

参考文献・謝辞

<https://www.tcichemicals.com/JP/ja/c/12980>

「クマリン色素／東京化成工業株式会社」 (参照 2023.10.26)

https://www.spsj.or.jp/equipment/news/news_detail_34.html

「蛍光分光法／蛭田勇樹 (慶應義塾大学) — 蛍光の基本原理」

(参照 2023.10.26)

http://49.212.191.176/randd/technology_report/pdf/techrepo1405_1.pdf

「新規クマリン系蛍光色素」 (参照 2023.03.13)

鳴門教育大学 早藤 幸隆先生