

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 3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)

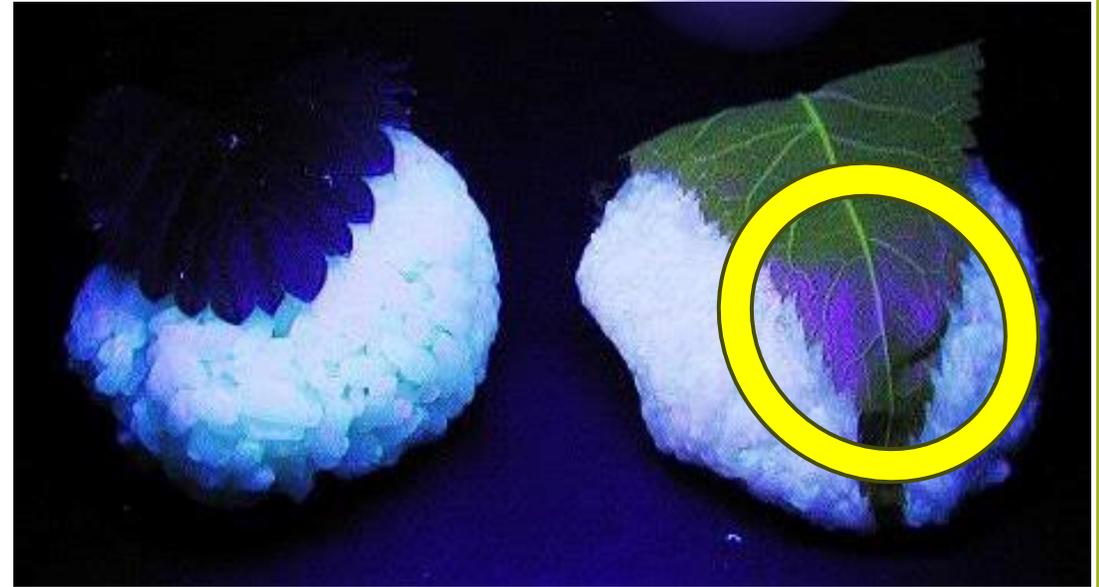
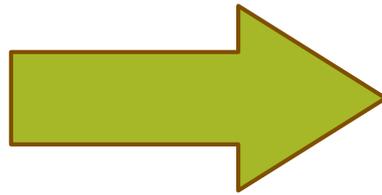


図2 桜餅にブラックライトを当てる様子

(出典 なーるごったい

<http://haa.cocolog->

nifty.com/main/2009/03/post-039b.html より)

蛍光とは

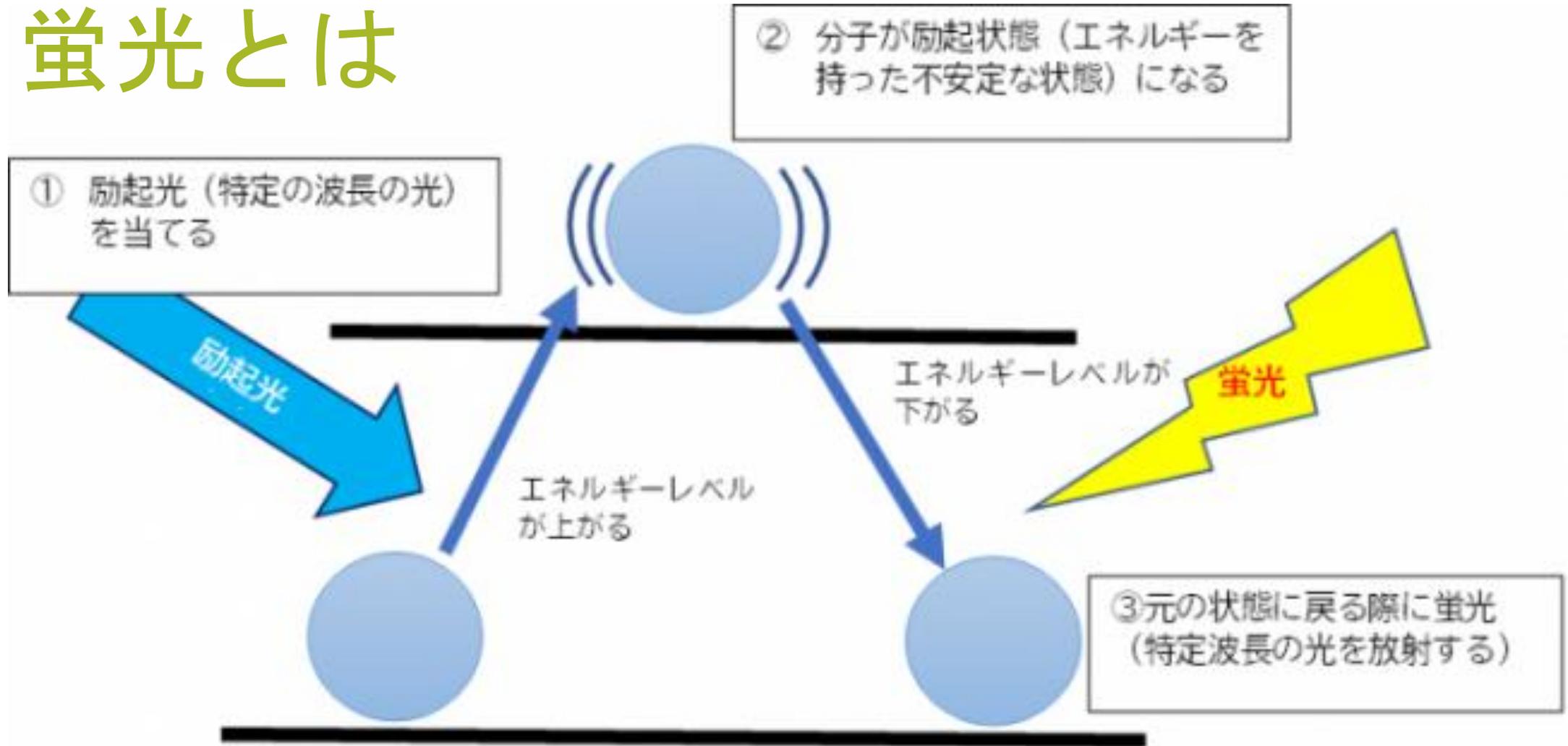


図3 蛍光現象の仕組み

(出典：ケイエルバイ株式会社 <https://www.klv.co.jp/corner/what-is-fluorescence-measurement.html>)

先行研究より

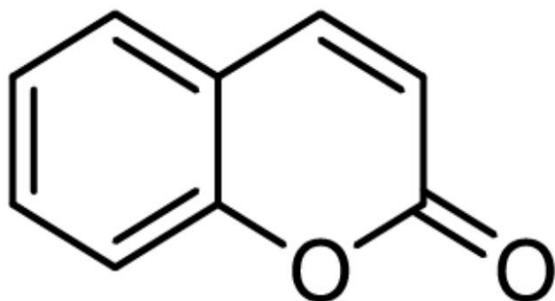


図4 クマリン

蛍光量子収率0.01~0.02ほどの
弱い蛍光しか示さない。

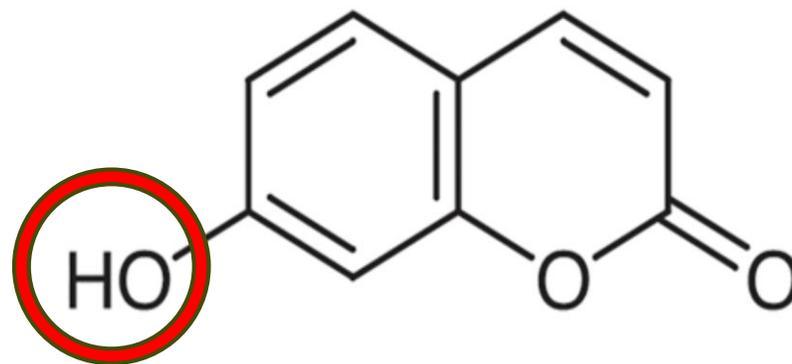
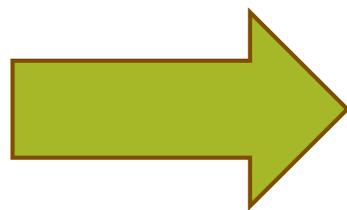


図5 クマリンー置換化合物

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

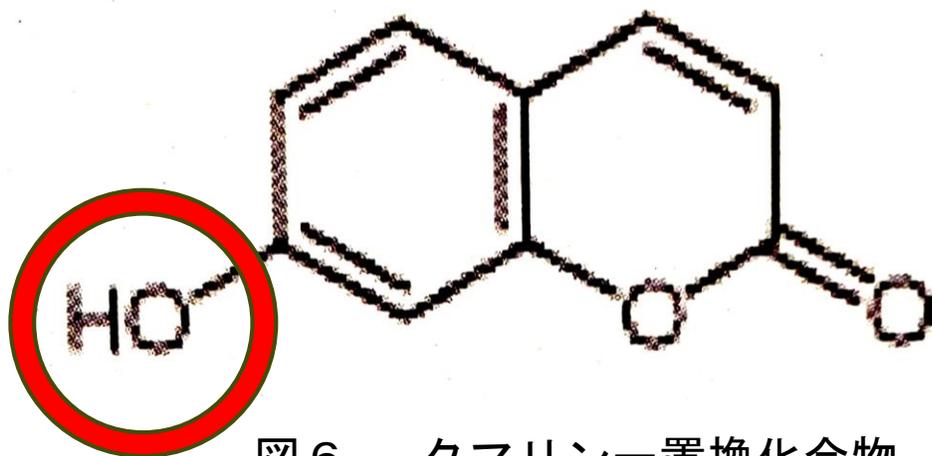


図6 クマリン一置換化合物

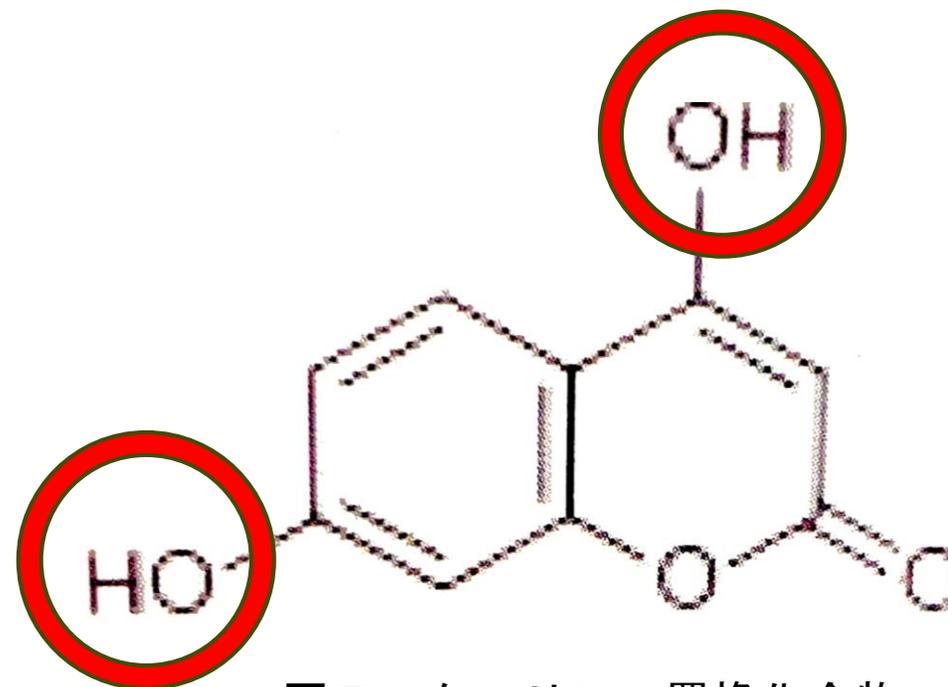


図7 クマリン二置換化合物



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、どの置換体
で蛍光特性が強くなるのかを調べる。

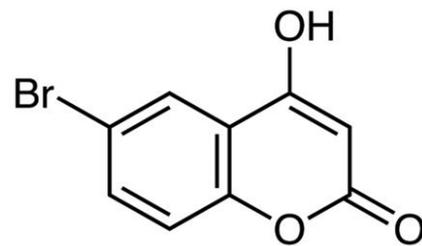


図10 クマリンニ置換関連化合物
(6-ブロモ-4-ヒドロキシクマリン)

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

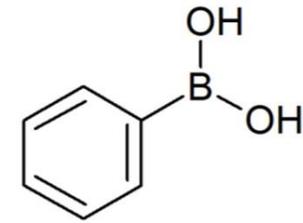


図 1 1 フェニルボロン酸

2. 4-メトキシフェニルボロン酸

ベンゼン環に 電子供与性基 を持つ

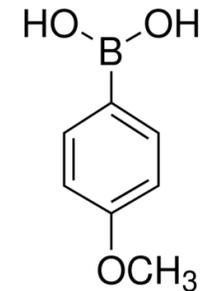


図 1 2 4-メトキシフェニルボロン酸

3. 4-トリフルオロメトキシフェニルボロン酸

ベンゼン環に 電子求引性基 を持つ

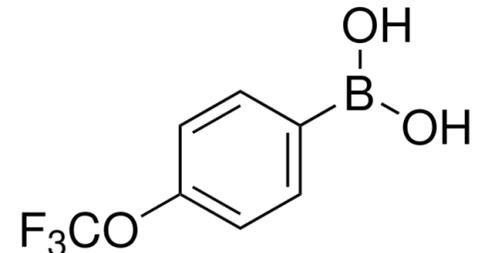
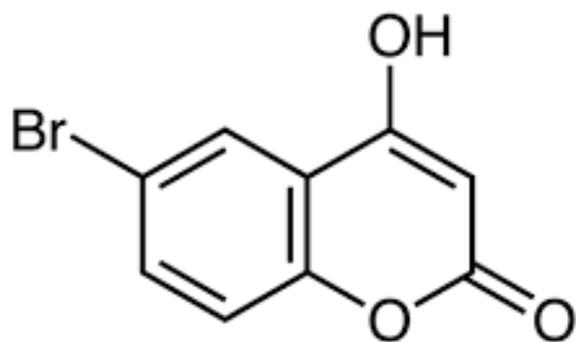


図 1 3
4-トリフルオロメトキシフェニルボロン酸

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-メトキシフェニルボロン酸

③4-トリフルオロメトキシフェニルボロン酸

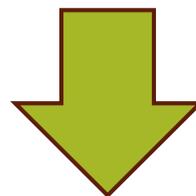


図 1 4

クマリン二置換関連化合物

(6-ブロモ-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

手順① (物質の合成)

(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。

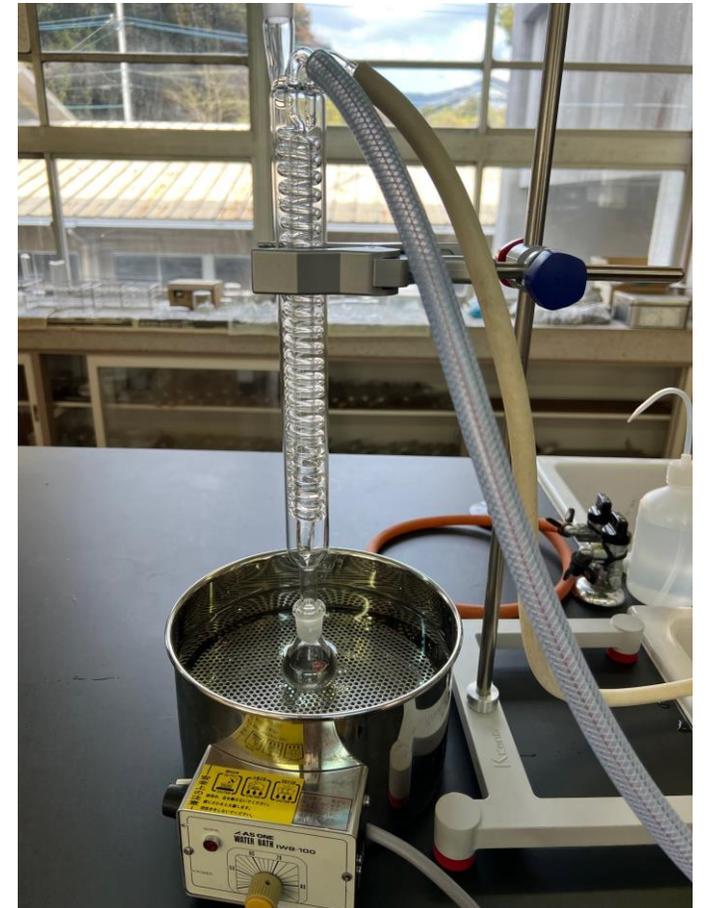


図15 還流の様子

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 6 還流後



図 1 7 抽出の様子

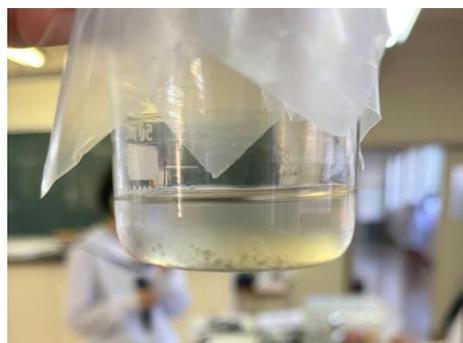


図 1 8 抽出後



図 1 9 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

メタノール:クロロホルム = 1 : 10

* TLCの分析はクマリンニ置換化合物と比較する



図20 シリカゲルTLC板を用いた展開の様子

結果 1

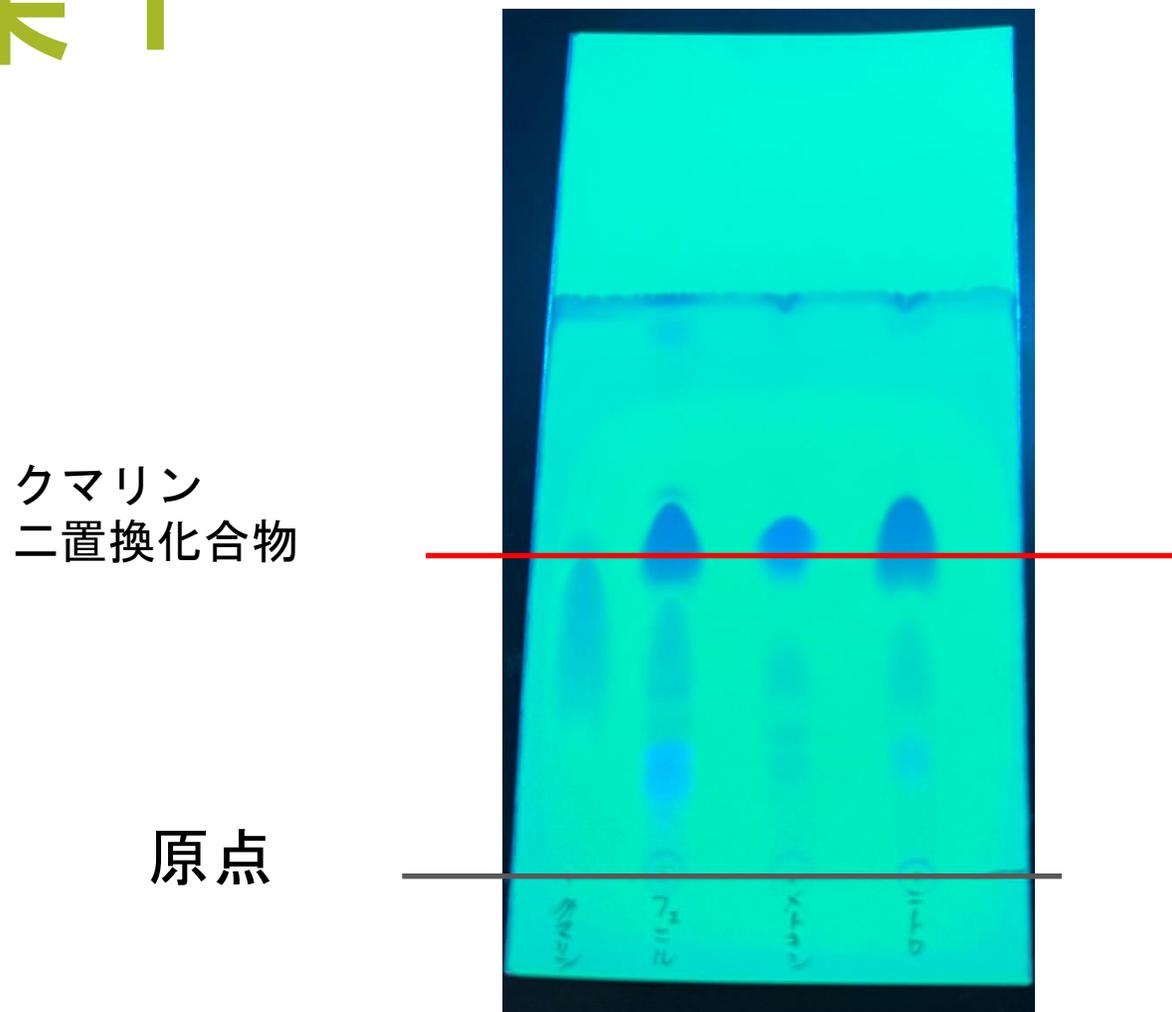


図 2 4 クマリン二置換関連化合物 ①の生成物 ②の生成物 ③の生成物

仮説

電子供与性基をもつ4-メトキシフェニルボロン酸の蛍光強度が最も強くなる。

手順② (薄層分離)

(1) 大きさ 20×20 (cm) のシリカゲルTLC板で展開する

(2) 生成物のスポットのみを削り取る

(3) 削り取った粉を有機溶媒に溶解させる

(4) エバポレーターで濃縮させ、乾燥させて物質を取り出す

(5) 得られた物質を有機溶媒で溶かし、展開させて不純物を取り除けたか確認

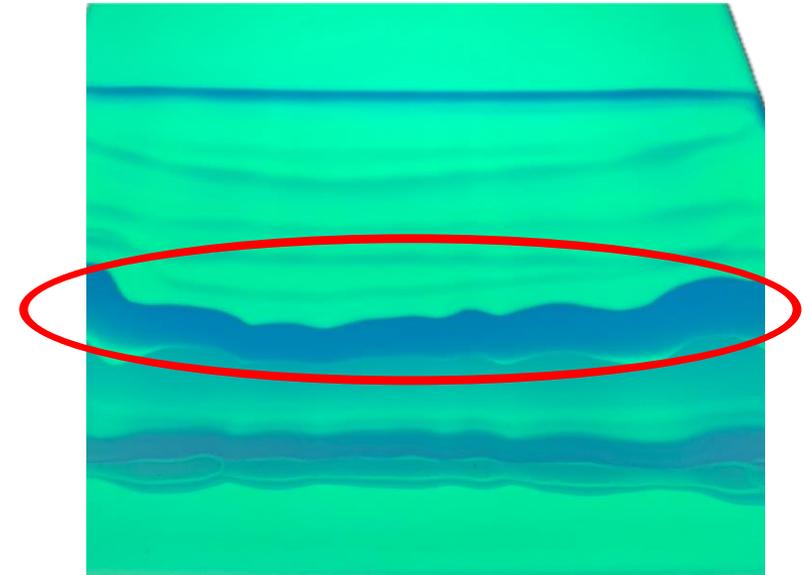
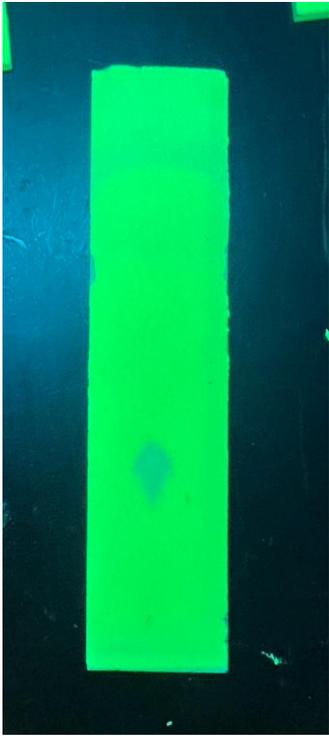
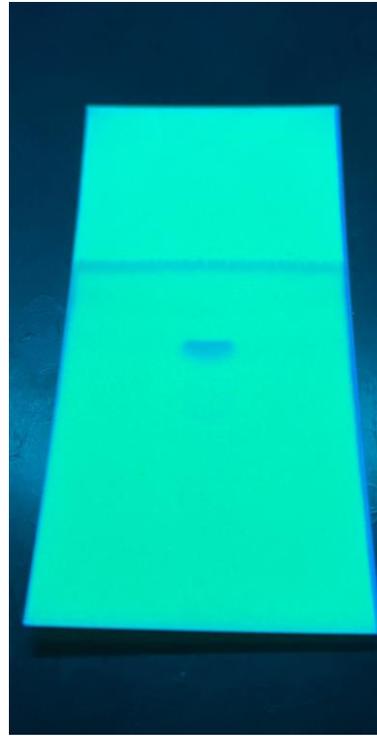


図 2 9 薄層分離の展開後
UVライトで照らした様子

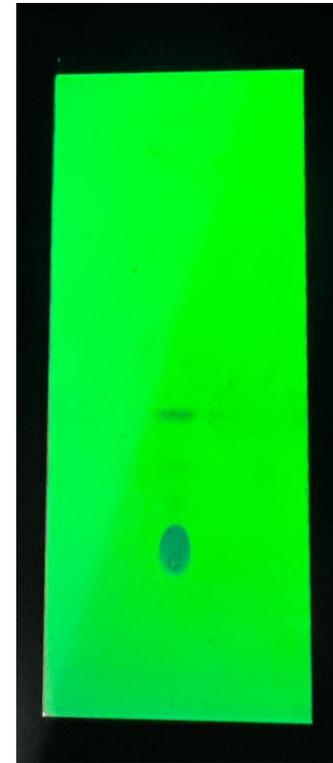
結果・考察



フェニルボロン酸
酸



4-メトキシフェニルボロン酸



4-トリフルオロメトキシフェニルボロン

図 3 0 得られた物質を展開した様子 左から① ② ③

手順③ (測定)

- ・ 蛍光分光光度計を用いて手順①、②で得られた生成物の蛍光スペクトルを測定する。

比べる物質

- ・ 4-ヒドロキシクマリン (一置換クマリン)
- ・ 6-ブロモ4-ヒドロキシクマリン (二置換クマリン)
- ・ フェニルボロン酸
- ・ 4-メトキシフェニルボロン酸
- ・ 4-トリフルオロメトキシフェニルボロン酸

励起光の選択性

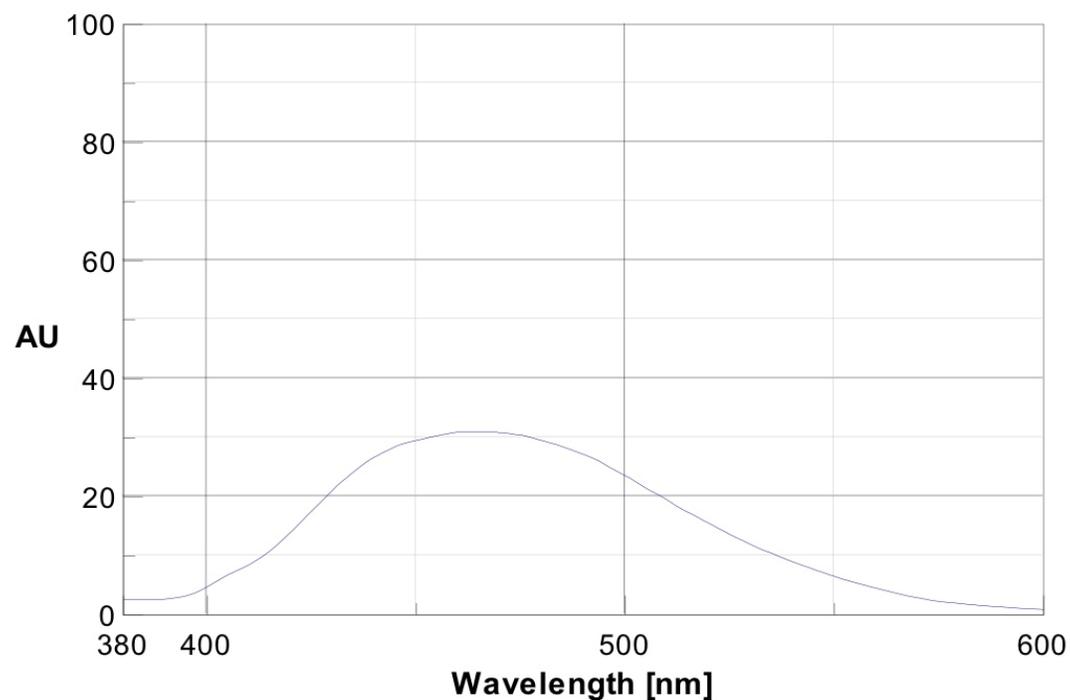


図 3 1 6-ブロモ-4-ヒドロキシクマリン (励起光 : 365nm)

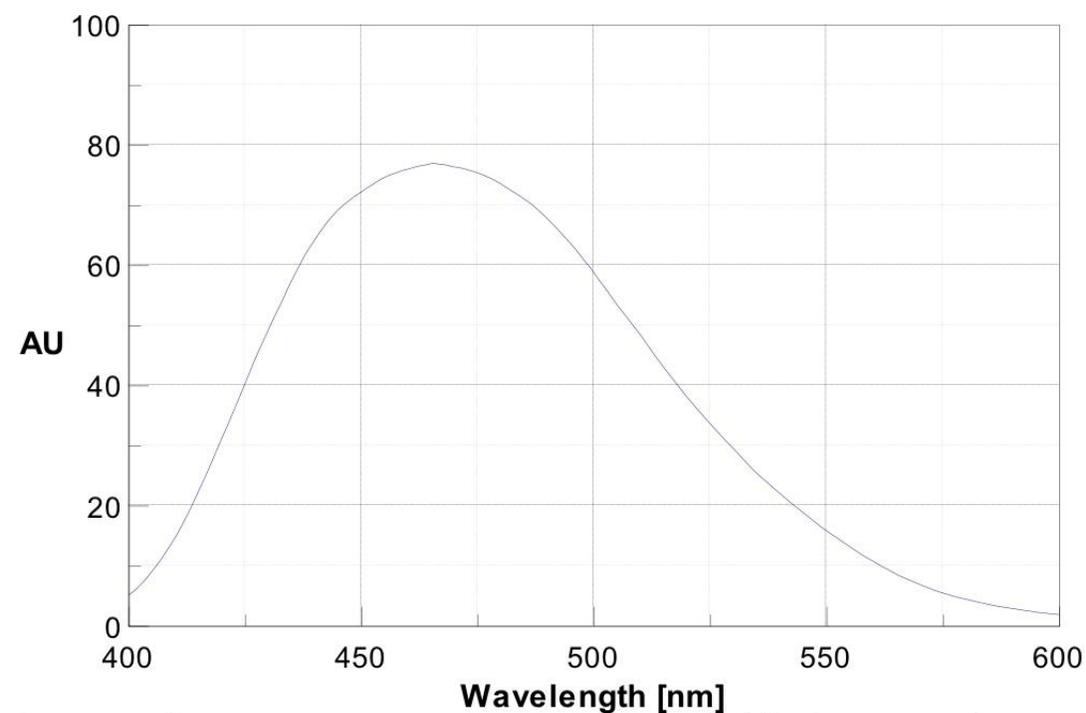


図 3 2 6-ブロモ-4-ヒドロキシクマリン (励起光 : 370nm)

● 4-ヒドロキシクマリン

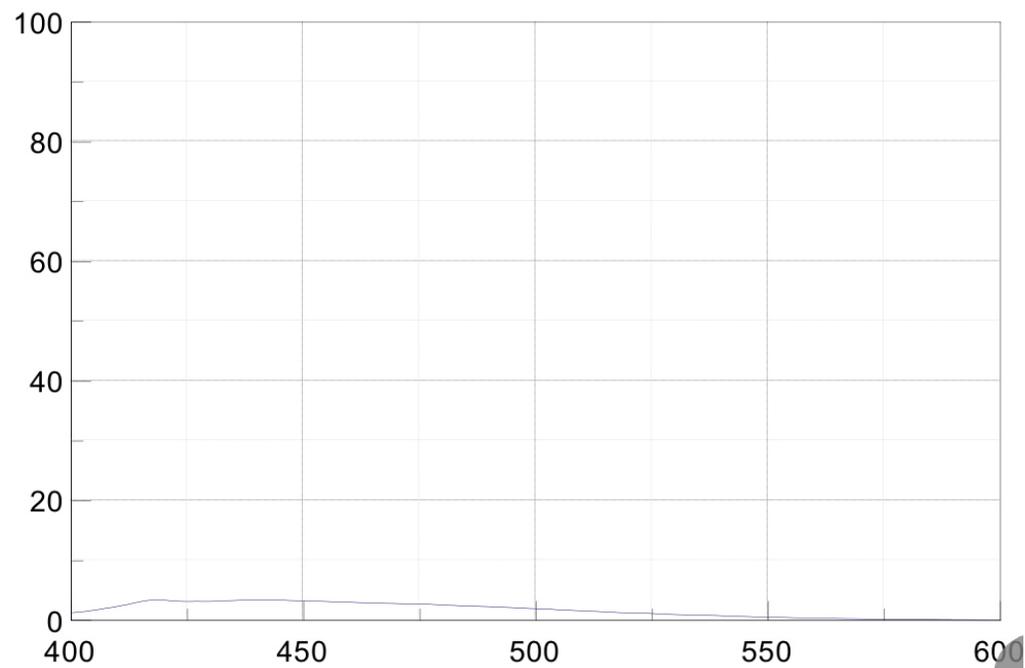
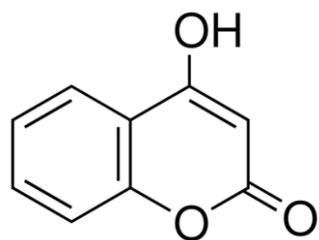


図 8

● 6-ブロモ 4-ヒドロキシクマリン

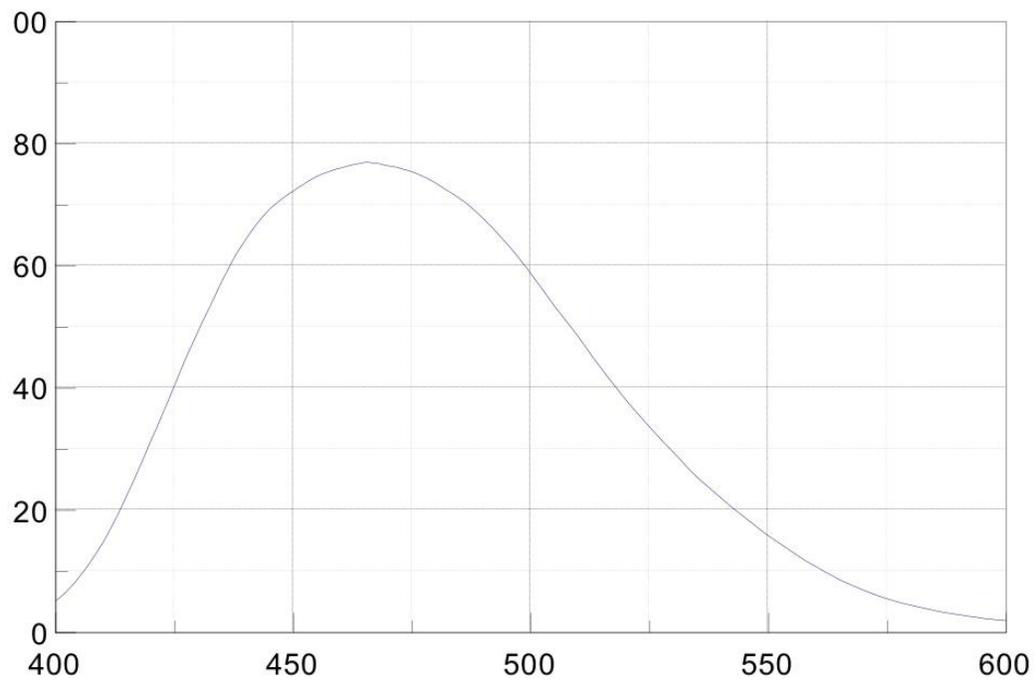
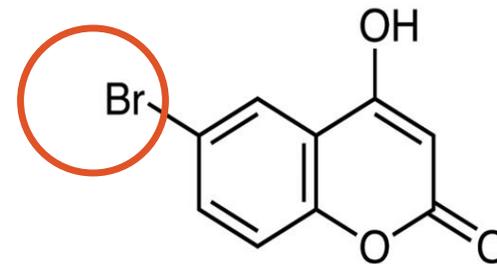
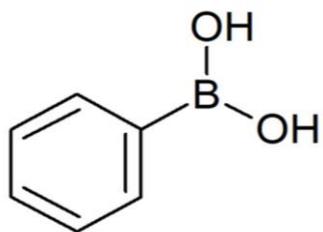
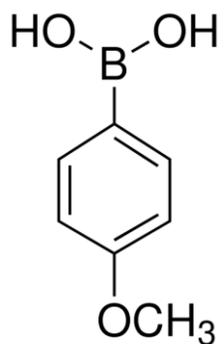


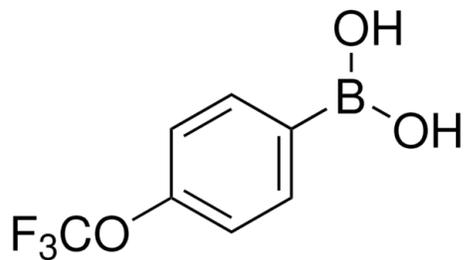
図 9



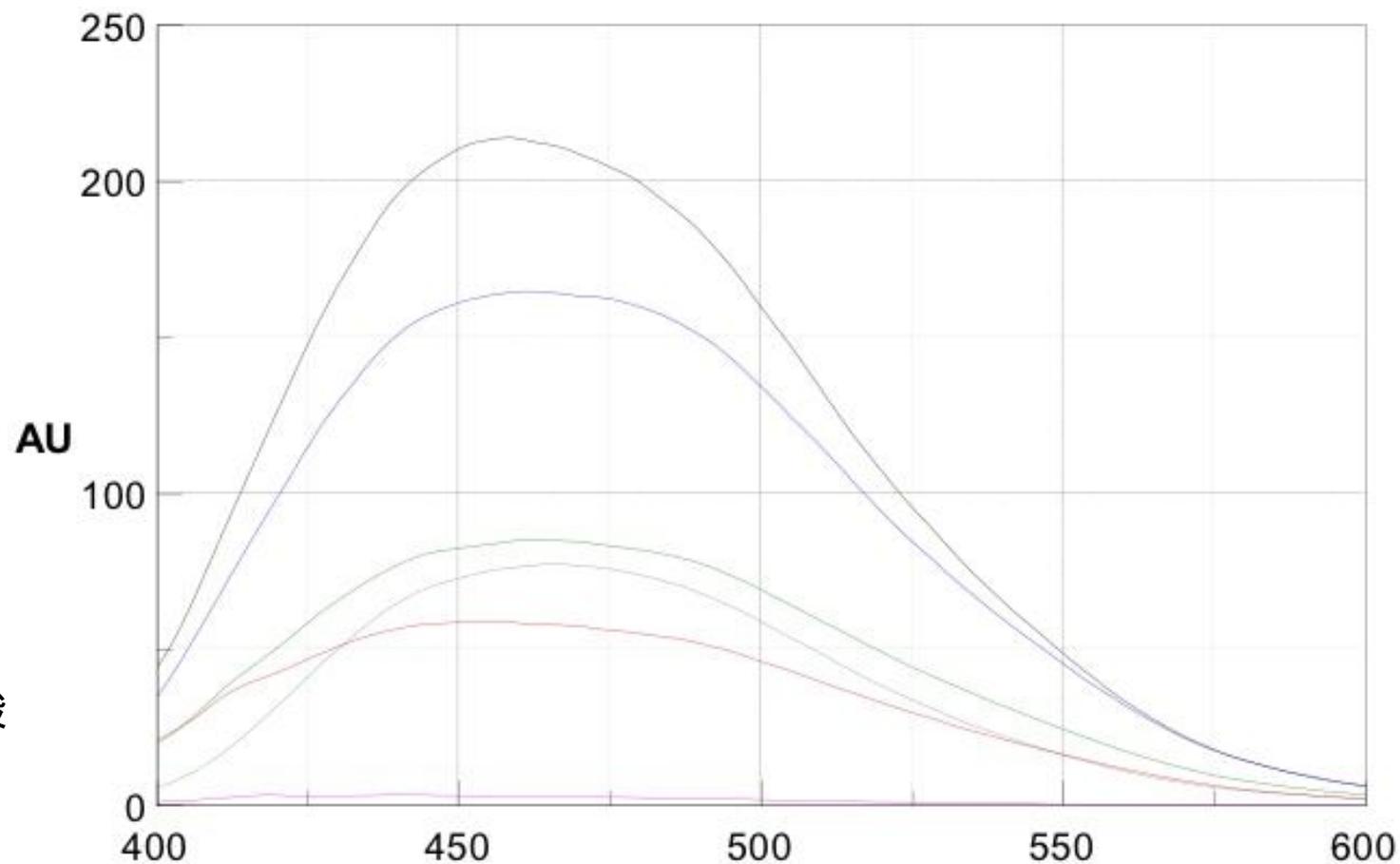
黒 フェニルボロン酸



青 4-メトキシフェニルボロン酸



緑 4-トリフルオロメトキシフェニルボロン酸



灰色 6-ブロモ4-ヒドロキシクマリン

ピンク 4-ヒドロキシクマリン

考察

- クロスカップリングをすることで一置換クマリンよりも蛍光強度を大きく変化させることができる。
- フェニルボロン酸の蛍光強度が最も強い
→ トリフルオロメトキシ基やメトキシ基のような置換基による電子の効果よりも、物質の立体構造が蛍光強度に影響する。