

令和 3 年 6 月 10 日現在

機関番号：13301

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2019～2020

課題番号：19K23798

研究課題名(和文) ジアルキルアミノ基を凌駕する新規な中性 電子供与基の開発と機能性分子への応用

研究課題名(英文) Development of novel pi-electron-donating groups stronger than dialkylamino groups and their application to functional molecules

研究代表者

藤田 光 (Hikaru, Fujita)

金沢大学・薬学系・助教

研究者番号：40782850

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,200,000円

研究成果の概要(和文)：電子供与基の導入による共鳴効果を介した系電子密度増加は、有機化学の基礎的概念の1つである。ジアルキルアミノ基に代表される中性電子供与基は、共役系の電子密度を向上させる目的で様々な機能性分子に導入され、広く役立てられている。そこで本研究では、ジアルキルアミノ基より強力な電子供与性を発揮する新しい置換基を開発することを目的として、その合成法、基本的な性質、そして機能性分子への応用性について検討を行った。

研究成果の学術的意義や社会的意義

ジアルキルアミノ基は、蛍光色素や有機分子触媒、配位子などの様々な機能性分子に導入されている。例えば蛍光色素は、生命科学において近年盛んに利用されているが、ジアルキルアミノ基の導入によりその吸収及び蛍光波長を長波長化させた有用な蛍光色素がこれまでに数多く開発されている。従って、このような既存の機能性分子に含まれているジアルキルアミノ基を本研究で開発した新規電子供与基へと置き換えることで、種々の高性能な機能性分子の創成が期待される。

研究成果の概要(英文)：Electron-donating groups increase pi-electron density by resonance effect. Neutral pi-electron-donating groups, such as dialkylamino groups, have been widely used in various functional molecules to improve the pi-electron density of conjugated systems. In this study, novel substituents that exhibit stronger pi-electron-donating properties than dialkylamino groups were developed. Their synthesis, basic properties, and applicability to functional molecules were investigated.

研究分野：有機化学

キーワード：電子供与基 ジアルキルアミノ基 機能性分子

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

芳香環への電子供与基の導入による共鳴効果を介した系電子密度の増加は、有機化学の基礎的概念の1つに数えられる。古くから、「電氣的に中性な最強の電子供与基」としてジエチルアミノ基やピロリジノ基に代表されるジアルキルアミノ基が知られており、蛍光色素や有機分子触媒、配位子などの機能性分子のために長く利用されてきた。

有機色素において電子供与基が果たす重要な役割の一つに、吸収波長の制御が挙げられる。有機色素が光にさらされたとき、共役系の最高被占軌道 (highest occupied molecular orbital: HOMO) と最低空軌道 (lowest unoccupied molecular orbital: LUMO) の間のエネルギーギャップに対応する光が吸収され、励起状態へと導かれる。ここで、共役系の一端に電子供与基を導入して HOMO エネルギー準位を向上させ、もう一端に電子求引基を導入して LUMO エネルギー準位を低下させると、HOMO-LUMO 間のエネルギーギャップが減少する結果、吸収波長が長波長化する。このような push-pull 型の共役系は小さい分子サイズでも長波長の吸収を実現できることから、蛍光色素を始めとする様々な有機色素の母体構造中に見つけることができる。例えば、クマリン型蛍光色素である coumarin 1 (7-diethylamino-4-methylcoumarin) では、電子供与基として7位にジエチルアミノ基が導入されており、7位無置換のクマリンと比較して大きなモル吸光係数と長波長化した吸収・蛍光を示すため、有用な有機蛍光色素として広く用いられている。図1には coumarin 1 の主要な共鳴構造式が示されている。7位のジエチルアミノ基は、芳香環を介してカルボニル基 (電子求引基) へと電子供与を行っており、push-pull 型の共役系を形成している。

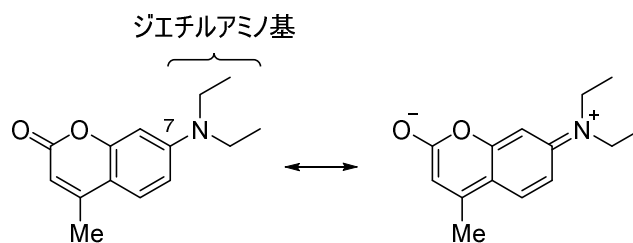


図1. 蛍光色素 coumarin 1 の7位ジエチルアミノ基の電子供与

以上のような電子供与基の重要性にもかかわらず、扱いやすさに優れた電氣的に中性な置換基の中では、ジアルキルアミノ基が電子供与基の上限となっているのが現状である。このため、電子供与基による電子密度制御が重要な様々な機能性分子の設計において制限がもたらされていた。

2. 研究の目的

本研究では、新たな発想に基づき、ジアルキルアミノ基を凌駕する新規な中性電子供与基を開発する。これにより、従来の電子密度制御法の限界を突破することで、新規機能性分子の開発を展開することが可能になると考えられる。本研究で開発する電子供与基は新規構造を有するため、その合成法 (共役分子への導入方法) を見出すとともに、構造と電子供与性の相関性や、基本的な物理化学的性質について明らかにする。さらに、本電子供与基の機能性分子への応用性に関して検討を行う。

3. 研究の方法

単純な芳香族化合物を用いて、新規電子供与基の導入方法の検討を行った。異なる出発物質を用いる2通りの合成ルートについて実験を行った。導入反応条件を最適化した後、新規電子供与基の構造-電子供与性相関について調べた。すなわち、共役系の母体構造を固定した上で、異なる構造の新規電子供与基を導入した8種の化合物を合成した。そして、これらの化合物の極大吸収波長を測定し、その長波長化の程度を電子供与性の強さの指標として評価を行った。またこれらの化合物について、熱、光、各種反応条件に対する安定性を調べた。また、蛍光色素への導入について検討した。

4. 研究成果

モデルとして選択した芳香族化合物に対し、当初採用した合成ルートにより首尾よく新規電子供与基を導入できることが分かった。また、このルートと相補的な合成法の検討を行ったところ、目的の反応は進行したものの、低収率に留まることが分かった。

光学的手法による評価の結果、新規電子供与基はジアルキルアミノ基より強い電子供与

性を示すことが分かった。さらに、構造の違いは 電子供与性に影響を与えることも見いだされた。このことは、適切な構造変換を施すことで、ジアルキルアミノ基より高い電子供与性をもたらす一連の置換基のシリーズを構築できることを意味しており、今後の応用を進める上で大きな意義がある。

本 電子供与基は、熱、光、各種反応条件に対し十分な安定性を示した。

代表的な有機蛍光色素を選び、本 電子供与基の導入を行ったところ、期待通りジアルキルアミノ基より長波長化した吸収と蛍光を観測することができた。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計1件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 新井 貴就、藤田 光、国嶋 崇隆
2. 発表標題 求電子的アミノ化反応を利用した有機強塩基に由来するN-アミノアンモニウム塩の合成
3. 学会等名 日本薬学会第141年会
4. 発表年 2021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
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------