

学位論文全文に代わる要約
Extended Summary in Lieu of the Full Text of a Doctoral Thesis

氏 名： 山口 きらら
Full Name

学位論文題目： 5-アミノカルコゲナゾールの系統的合成と性状
Thesis Title (5-Aminochalcogenazoles: synthesis and properties)

学位論文要約：
Summary of Thesis

チアゾール骨格は、例えばビタミン B1 などの天然物や、抗がん剤に含まれており、導入する置換基やその位置により多様な薬理・生理活性を示すことから、古くから数多くの誘導体が合成されている。しかし、現在までに莫大な数のチアゾール誘導体が報告されているが、単環部位のみで構成され、チアゾール骨格を主骨格とした蛍光発光化合物の報告例は非常に少ない。

その中、所属する研究室では、2 級チオアミドに対して、 $n\text{-BuLi}$ を添加することで、高効率でジアニオンが発生し、親電子剤によりそのベンジル位が選択的にアルキル化、アリル化、シリル化されることが明らかにされていた。さらに、チオホルムアミドを加え、酸化剤としてヨウ素を添加することで、5 位にアミノ基を有する 2-チアゾリンが合成でき、これを酸化することで 5-アミノチアゾールが導かれることも報告されていた。これらは 5 位にジアリールアミノ基を有する初めてのチアゾールであった。

蛍光発光化合物は近年、OLED や有機太陽光電池などのデバイス、特定の細胞のみを光らせる生体分子蛍光プローブとして、材料から生体化学に至る幅広い分野で広く注目され、莫大な研究例が報告されている。一般的に有機蛍光発光化合物は、電子供与部と電子求引部を構造内に有する push-pull 型の化合物が多い。これらの化合物は大きな双極子モーメントを有し、励起・発光の段階で、分子内で電荷が移動する分子内電荷移動状態を経ることにより発光特性を示している。さらに近年、このような蛍光発光化合物のうち、メカノクロミズムのような外部環境に依存して光物性を変化させる化合物群が注目を集めている。これらは種々の外部刺激のうち、特定の刺激にのみ応答して、その発光強度や発光色を変化させるため、環境応答型の蛍光センサーとしての応用が期待されている。

そのなか、5-アミノチアゾールは、単環部位のみで構成されており、電子供与部と電子求引部が大きくねじれた独自の構造を有している。さらに、その合成方法は、導入したい置換基を有するチオアミドとチオホルムアミドを組み合わせる収束型合成であり、高価な金属を用いることなく容易に合成できる。

そこで本研究では、5-アミノチアゾールの種々の置換基の導入から取り組んだ。すると、導入した置換基の電子的性質により、チアゾール誘導体の発光色が異なることがわかった。ついで吸収および発光スペクトル測定、DFT 計算によりその系統性を調査した。その結果、HOMO が広がっている 5 位のアミノ基上に電子供与性の置換基、LUMO が広がっている 2 位のアリール基を電子求引性の置換基とすることで、より長波長の吸収および蛍光発光波長を示すことがわかった。このことから、これら誘導体は、励起に伴い分子内で電荷が移動する分子内電荷移動による発光を示しているのではないかと推測し、極性の異なる溶媒中での光物性を測定したところ、高極性溶媒ほど長波長の蛍光を示す溶バトクロミズムを観測した。さらに、これらチアゾール誘導体は可逆な一電子酸化波を示し、安定に電子の授受を行うことがわかった。

一方、物性の変化には含有する原子を同族のものに置き換えることも有効である。例えば、カルコゲン原子である酸素、硫黄、セレン、テルルを互いに置換した化合物が種々報告されている。これら誘導体は、

より重い原子を含有する化合物ほど HOMO-LUMO ギャップの縮小や三重項励起状態への項間交差が起こりやすくなることにより、蛍光発光波長の長波長シフトや蛍光消光、燐光発光が起こる傾向がある。

本研究でも、5-アミノチアゾールの硫黄原子をセレン原子に置換した 5-アミノセレナゾールを種々合成し、その物性を明らかにした。するといずれも、同じ置換基を有するチアゾール誘導体よりも吸収および発光波長の長波長シフトを観測した。しかし、蛍光量子収率は低下してしまう傾向があった。

さらに 5-アミノチアゾールは、ブレンステッド酸またはルイス酸の添加で光物性が大きく変化した。2 位にピリジル基を有する誘導体は、TfOH や塩酸の添加により発光色が青から橙色へと徐々に変化した。また、 $B(C_6F_5)_3$ などのルイス酸の添加では、同様に発光色が変化したことに加えて、ブレンステッド酸では 8%程度であった橙色発光の量子収率が 46%の強度を保っていた。それにより、添加により発光色が青から白、さらに橙色へと緩やかに変化していく様子が観測できた。一般に白色発光は複数の蛍光色素を混合することや、幅広い発光スペクトルを有する巨大な分子により達成されることが多いが、この白色発光は比較的小さい単一の発光体で達成することができた。

一連の 5-アミノチアゾールは可逆な一または二電子酸化波を示したことから、次に電氣的または化学酸化により発生した化学種の物性を調査した。化学酸化には $(4-BrC_6H_4)_3NSbCl_6$ いわゆるマジックブルー(MB)を用いた。種々のチアゾールに対して MB を一当量添加したところ、ラジカルカチオン種が発生し、窒素ラジカル由来の ESR スペクトルを示した。また、吸収スペクトルは近赤外域にもおよび、導入した置換基により 900-1200 nm の吸収帯を有していた。さらに 5 位窒素上に 4-ジメチルアミノフェニル基を有する誘導体は、可逆な二電子酸化波を示したことから 1-4 当量の MB を添加したところ、1-2 当量と 3-4 当量以上では異なるラジカル種が発生し、溶液の色も赤から緑へと大きく変化した。

なお論文は、これらの内容をもとに、研究背景を記した序から、四つの章に分けて、それぞれの結果を述べている。