

修士論文の和文要旨

研究科・専攻	大学院 電気通信学研究科	量子・物質工学専攻	博士前期課程
氏名	渡 伸一	学籍番号	0733057
論文題目	生物発光を分子基盤とする電気化学発光系の構築		

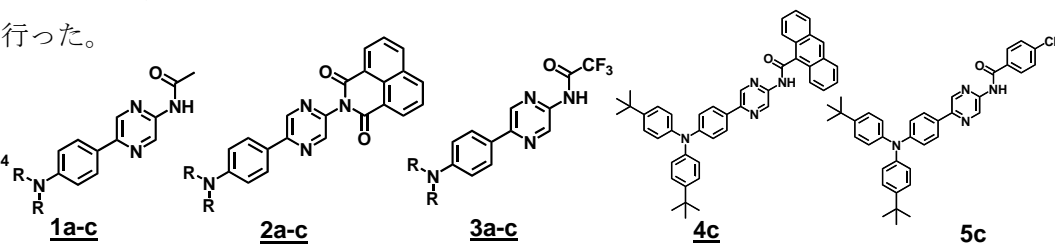
【序】生物・化学発光を発光素子開発に結び付けるには、生物発光関連化合物の電気化学発光性に関する研究が不可欠である。ウミホタル生物発光におけるオキシルシフェリンは、蛍光性を持ち、インドール基を電子供与部位(D)、アミドピラジンを電子受容部位(A)とする D-A 構造から構成される。このオキシルシフェリンの基本構造と同様、D-A 部位を持つアミドピラジン誘導体を用いて、電気化学発光基質の構築を目指した。本研究では、電子的性質の調整が容易なアミノフェニル位を電子供与部位とした種々のアミドピラジン誘導体を合成し、その電気化学発光性について検討を行った。

R =

a: Me

b: Ph

c: (*t*-Bu)C₆H₄



【結果と考察】アセトアミドピラジンを電子受容部位とし、電子供与部位のアミノフェニル部位を変えた誘導体 **1a-c** をまず合成した。**1a-c** では、窒素に導入する置換基をメチル基、フェニル基、*tert*-ブチルフェニル基に変えて電子供与性を制御した。**1a-c** は対応するアミノピラジン誘導体と無水酢酸を反応させて合成した。**1a-c** は電気化学測定(CV・SWV 法)により、アミノフェニル部位の置換基を変換することで酸化電位が制御されていることが分かった。特に *tert*-ブチルフェニル基の導入により酸化による分解が抑えられることが分かった。また、アセトアミドピラジン部位の還元電位は -2.0 V 以下であった。**1a-c** を用いた電気化学発光測定により、いずれの誘導体も分解を伴うものの発光性を有することが分かった。特に、**1a-c** の中では **1c** が最も分解が遅いことも分かった。基質の蛍光スペクトルと電気化学発光スペクトルを比較すると、電気化学発光条件では別の化学種が生成して発光を起こしていることを示す結果となった。これは、アセトアミドピラジン部位の電子受容性が弱いために、ラジカルアニオンが不安定であり、化学変化するものと考えられる。この結果を踏まえて、アクセプター部位を改良した新たなアミドピラジン誘導体を分子設計した。まず、電子求引性が期待される 1,8-ナフチル酸無水物を導入したイミド体 **2a-c** を合成した。同様にアシル基の電子求引性を高めるため、トリフルオロ基を導入した **3a-c** をトリフルオロ無水酢酸を用いたアシル化で合成した。さらに、シアノアントラセンメチル基の導入を試み、その類似化合物としてアントラセンアセチル基を導入した **4c** とシアノベンジル基を導入した **5c** を合成した。これらの誘導体についても分子構造と電気化学発光との相関を調べた。