

本吉谷 二郎

目的別テーマ：高次機能創出加工

研究テーマ

15-3-20：光化学機能を有するモノマー、オリゴマーおよびポリマーの合成と応用に関する研究

ABSTRACT

Organic photoreactions of stilbene monomers and oligomers and organic chemiluminescence were studied.

It was found that several new fluorescent distyrylbenzenes displayed a remarkable solvatochromism and could be used in chemiluminescence reactions. Newly prepared oxalates provided new aspects in the mechanism of chemiluminescence and the key intermediates that interact with the fluorophores were identified by the kinetic treatments. The chemiluminescence mechanism was also explored and the strong evidence for the CIEEL mechanism was provided.

The photoisomerization of the stilbene derivatives in solution as well as in the crystalline state was also investigated. Some crystalline stilbene derivatives were found to undergo unidirectional photoisomerization in the crystalline state but one with the peculiar structures did not undergo photoisomerization. Such the behavior depending on the phases can be well explained by the Hula-twist mechanism and a very significant finding in the photochemistry in solid state. This study will provide an opportunity to develop the functional materials that change the shapes with irradiation of light.

The spectral behavior of the strongly fluorescent distyrylbenzenes was investigated and some distyrylbenzenes were found to be useful as chemosensory for nitro and halogenated compounds, the materials for explosive and pollutants.

研究目的

スチルベンを基本ユニットとする蛍光色素の合成を行い、その光化学的挙動について研究を行う。スチルベンオリゴマー・ポリマーは強い蛍光を有するものが多く、有機エレクトロニクス材料への応用が盛んに行われている。本研究では、有機合成化学的な手法を活用して様々な構造を有するスチルベン系蛍光色素を合成し、これらの光異性化と化学発光系の蛍光剤としての利用について基礎的な研究を行い、光化学反応に関わる新規機能創出を狙いとする。

5年間の研究内容と成果

種々の共役スチルベン系新規蛍光剤の合成開発を行い、これらの蛍光剤を利用した化学発光反応の応用への展開を行い、過シュウ酸エステル化学発光の蛍光剤として用いることにより、この化学発光の CIEEL 機構を強く支持する結果が得られ、学術的に意義のある研究成果をあげることができた。また、化学発光においてアザクラウンエーテル部位を導入したベンジリデンアクリダンでは一重項酸素との反応により化学発光を示すが、アザクラウン部位に対する金属イオン配位能力の相違によって、一重項酸素への電子移動消光を制御し、化学発光挙動が変化する系を構築することに成功した。この結果、生体内で極めて重要な役割をもつカルシウムイオンを他の金属に較べて鋭敏に認識し、発光を強めることを明かした。この研究は化学発光の今後の展開の方向性を示すものであると考えられる。

また、蛍光性スチルベンの合成を行い、その光に対する物理、化学的挙動について検討した。種々の蛍光性スチルベン系化合物の結晶中での光異性化について検討を行い、結晶中においてシス体からトランス体へと片道異性化が起こることを明らかにした。また、構造と光異性化における挙動を詳細

に比較することによって、結晶中での異性化は従来から提案されている Hula-twist 機構を強く支持することがわかった。この機構は視覚に関わるロドプシンの光異性化に適用されているものであるが、固体状態でこのような機構を明らかにしたのは本研究が初めてである。またこのことは、光による固体の形状変化など新規機能材料への開発のきっかけとなると期待される。

電子供与性および求引性置換基ともに導入した強い蛍光をもつジスチリルベンゼンの蛍光挙動について研究を行った。末端にニトロ基、中央のベンゼン環にアルコキシ基を有するジスチリルベンゼンは特異なソルバトクロミズムが発現することを明かした。すなわち、水、アルコールなどのプロトン性によって蛍光消光されることがわかった。種々の測定の結果、この効果はプロトンドナーの能力の目安である pK_a の値と関連することが判明したのでその検量線から、例えば水に不要な物質の pK_a を予測することも可能である。さらに、末端にアミノ基を有するものではニトロ化合物や芳香族ハロゲン化合物など電子受容能力の高い物質によって蛍光消光されることがわかった。この研究をさらに展開し、改良することによって世界的な問題となっている地雷の爆薬検出や、残存農薬などのセンシングに利用できると期待される。

以上、5年間に渡って、光機能を有するスチルベン、ジスチリルベンゼンなど π 電子共役化合物の研究を行ってきたが、化学発光系における蛍光剤として、光異性化の機構研究の素材として、あるいはその蛍光挙動から化学センシングの素材として有意義であることを明らかにすることができ、その成果は学術論文として発表され、所期の目的を達成することができたと考える。