# 本吉谷二郎・青山 弘・西井良典

目的別テーマ: 高次機能創出加工

## 16年度研究テーマ

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 using 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 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, which provided evidence of one-bond-flip mechanism for the isomerization not of the Hula-twist mechanism. This is 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.

### 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、光化学反応が関わる新規機能創出を狙いとした。

#### 一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、その物理、化学的挙動について検討したところ、ある化合物において特異なソルバトクロミズムが発現することを明かとした。また、これらの蛍光剤を利用した化学発光反応とその発光機構についての研究を行ない、メカニズム解明の一助とした。さらに、デンドリマー構造を有する蛍光剤において化学発光効率の増加が見られたことは、今後の高効率発光系の設計に有益な指針となると思われる。また、クラウンエーテル部位を有するフタルヒドラジド誘導体の合成とその化学発光の研究において、フタルヒドラジドの機能化を試みた。現在これらの結果の論文作成中である。

また、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。詳細な研究結果から、結晶中での異性化は従来から提案されている Hula-twist 機構ではないことが示され、この分野に一石を投ずることができると考えられる。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。

#### 展望

昨年度よりもかなり進展させることができたと考えているが、これまでの研究結果をさらに発展させ、インパクトのある機能創出へと繋げてゆきたいと考えている。化学発光については、国内においても専門的な研究を行っている研究者は少なく、我々の研究成果はこの分野の発展に直結していると考えている。本研究においては、有機合成的手法を駆使してミステリーとされているその発光機構の本質に近付きたいと考えている。化学発光は安全な光源としてだけではなく、微量化学分析や医療診断などにも応用されており、発光機構解明はさらに有用、実用的な化学発光系の構築に不可欠である。一方、スチルベン類の光異性化は分子構造に大きな変化が起こるのでこの変化をマクロな動きにできれば、光情報を形状変化に変えることができると期待される。さらに、系統的な研究を続けて、結晶中での異性化における反応機構の解明とあわせ、応用へと展開していきたいと考えている。