

本吉谷 二郎

目的別テーマ： 高次機能創出加工

15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 were studied. A various fluorescent compounds involving stilbene moieties were prepared, in which new dendritic fluorophores exhibited a higher chemiluminescence efficiency than the others. Chemiluminescence using new oxalates was also studied to elucidate the mechanism of a light emission and also to find new chemiluminescence systems more effective than those known so far. The key intermediates that interact with the fluorophores were identified by the kinetic treatment. The photoisomerization of the stilbene derivatives in solution as well as in the crystalline state was investigated. The distyrylbenzenes were found to undergo one-way photoisomerization from E,Z- and Z,Z-forms to E,E-forms in the crystalline state. In these reactions the different behavior in the kinetics was observed in comparison to the reactions in solution. 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した。

一年間の研究内容と成果

光機能を有する化合物として化学発光物質の探究とその発光機構についての研究を行った。化学発光のなかでも最も効率がよいとされている過シュウ酸エステル類縁物質の化学発光について、新規なエステル-アミド混成構造を有する化合物を合成し、発光機構の解明を試みた結果、鍵となる高エネルギー中間体が置換ジオキセタンであることを明らかにした。また、スチルベンユニット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、スチルベン部位の置換基の電子的効果により発光効率のみならず発光種が変化することを明らかとした。さらに、スチルベンユニットを複数有する蛍光剤を合成し、化学発光系への応用を行い発光機構の解明の一助とした。特に、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、ジスチルベンゼンの溶液中および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異性化が起こることを明らかにした。また、速度論的な研究から置換基導入による分子サイズの変化により異性化の速度が影響を受けることがわかった。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

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、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。