

化学発光機能を有する繊維開発への基礎的研究

○本吉谷 二郎・酒井信明・高口 豊・青山 弘
信州大学 繊維学部 素材開発化学科

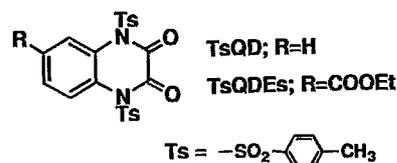
1. 緒言

化学発光は熱を出さず、また電力などに頼らない光源として既に様々な方面で利用されている。また、微弱光を検出する機器の性能が飛躍的に高まったことから、蛍光分析に代わる高感度化学分析への応用も進められており、今後実用的にもさらに展開が期待される分野である。しかし、これまでの約40年にわたる数多くの研究にもかかわらず、ごく簡単な化学発光反応においてもその発光機構が明確になっているものは少ない。本研究では、将来的には高分子系への応用を念頭に置きながら、新規化学発光物質の開発、ならびに発光機構の解明について検討した。これまで、リン、イオウ原子を含有する化合物の化学発光について検討をおこなってきたが、今回、よく知られている過シュウ酸エステル化学発光のバリエーションであるキノキサリンジオン誘導体の化学発光について、その反応および発光機構について成果が得られたので報告する。

2. 実験方法

新規化学発光物質であるキノキサリンジオン誘導体 TsQD および TsQDEs はオルトフェニレンジアミンを出発物質とし2段階の反応により

合成した。これを種々の蛍光剤存在下、過酸化水素水と反応させると蛍光剤の蛍光に基づく発光が観測される。この発光を蛍光スペクトルおよびホトマル管を用いて測定し、発光量子収率を求めた。



3. 結果と考察

TsQD の発光スペクトルは添加した蛍光剤の蛍光スペクトル (DPA : 430 nm, ペリレン : 510 nm, ルブレン : 580 nm) に一致した。次に、速度論を適用し、発光量子収率と DPA の濃度の逆数をプロットすると直線関係が得られ (Figure 1)、発光は Scheme 1 に示すように TsQD と過酸化水素との反応によって生ずる高エネルギー中間体と蛍光剤との二分子反応によって行われていることが明らかとなった。

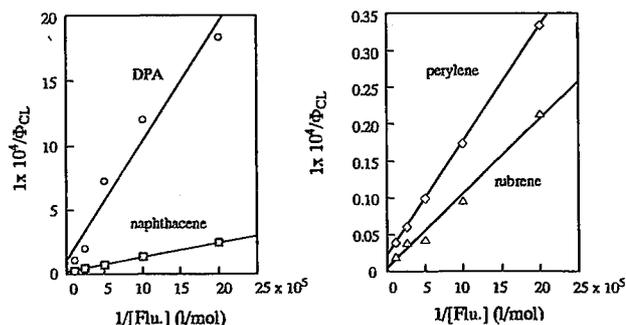


Figure 1. Double Reciprocal Plot of the Enhanced CL Quantum Yield (Φ_{CL}) against Fluorophore Concentration. $[\text{TsQD}] = 5 \times 10^{-6} \text{ M}$ in THF, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 1.5 \times 10^{-4} \text{ M}$ in H_2O .

Scheme 1

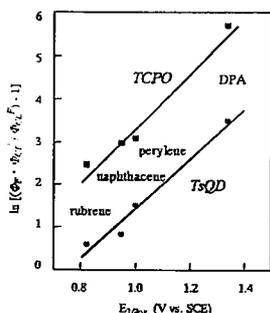
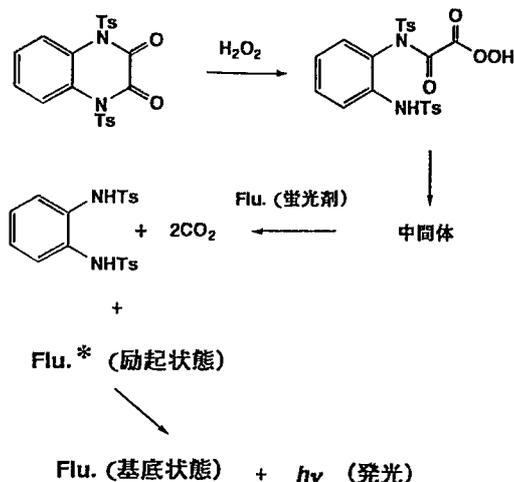


Figure 2. Relationship between CL Quantum Yield and Oxidation Potential of the Fluorophores in TsQD- and TCPO-CL System. Plot of $\ln[(\phi_p \cdot \phi_{CT} / \phi_{CT} \cdot \phi_{CT} \cdot \phi_{CT} \cdot \phi_{CT})]$ against $E_{1/2ox}$.

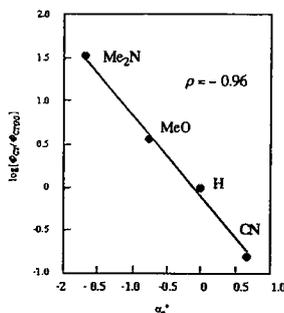
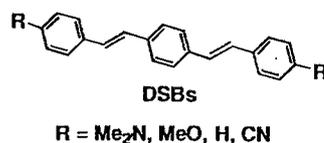
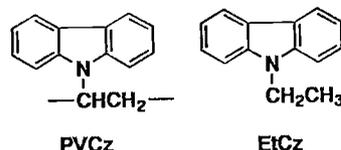


Figure 3. Hammett Relationship between σ_p and Logarithm of Rel. CT Efficiency in TsQD-CL in the Presence of *p,p'*-Disubstituted Distyrylbenzenes.

の関係が成立することが明らかとなった (Figure 3)。 σ^+ 値は酸化電位と相関があることから、この一連の蛍光剤 DSB が CIEEL 機構のプローブとして利用できると思われる。



ところで、高分子蛍光物質との相互作用による化学発光については、これまで報告例は少ない。そこで、蛍光性高分子であるポリビニルカルバゾール (PVCz) とそのモノマーである *N*-エチルカルバゾール (EtCz) 存在下での TsQD の化学発光について検討を行ったところ、PVCz の発



一方、TsQD と市販の化学発光物質である TCPO [bis(2,4,6-trichlorophenyl) oxalate] の発光量子収率と各種蛍光剤の酸化電位 E_{ox} との関係から (Figure 2)、これらの発光系が電子移動を含む CIEEL (chemically induced electron exchange luminescence) 機構で説明されることがわかった。次に一連の *p, p'*-二置換ジスチリルベンゼン (DSB) を用いて置換基の電子効果 σ^+ 値と TsQD の発光量子収率の関係を調べたところ、Hammett

光量子収率はそのモノマー EtCz に比べて約 1/3 になる結果が得られた。これは、PVCz において Cz 基間で起こる励起種の消滅など、負の高分子効果によるものと考えられる。

今後、さらに高分子蛍光剤および分子内に複数の蛍光部位を有する化合物について検討を行い、蛍光剤の分子構造と発光効率の関係を明らかにしたいと考えている。