

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・高口 豊・青山 弘

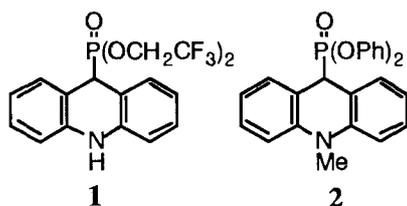
信州大学繊維学部素材開発化学科

1. 緒言

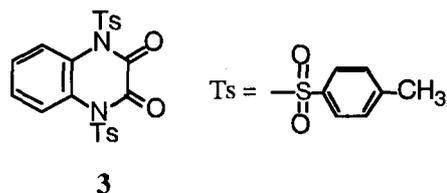
化学発光は、化学反応により励起状態の分子を生成し、そのエネルギーが光として放出される現象であり、熱を出さず、電力などに頼らない光源として様々な分野で利用されている。本研究では化学反応によって発光する繊維への応用を念頭に置き、安定で容易に合成され、また発光効率の良い化学発光物質の開発を行った。その結果、リン原子団を有するアクリダン誘導体およびキノキサリン誘導体が今後本研究テーマにおける有望な化学発光物質であることがわかったので報告する。

2. 実験方法

リン原子団を有するアクリダンホスホネート **1** および **2** はアクリジンを出発原料として数段階の反応により合成した。



一方、キノキサリンジオン **3** はオルトフェニレンジアミンを出発物質とし、トシル化した後、トリエチルアミン存在下、オキサリルクロリドとの反応により合成した。



化学発光の量子収率は、これらの化合物の酸化反応における発光量をホトマル管（浜松ホトニクス R464）を用いて測定した。発光スペクトルは蛍光スペクトル装置（Shimadzu RF-5000）で測定した。

3. 結果と考察

1) リン原子団が関与する化学発光

化合物 **1** を暗所で KO^tBu と作用させると比較的強い化学発光が観測された。この反応の発光スペクトルはアクリドンのアニオンの蛍光スペクトルと一致した。また、反応後の UV スペクトルから主な生成物はアクリドンであることが判明したことより、発光はアクリドンアニオンの励起状態によるものであることが明らかとなった。一方、化合物 **2** を同様の条件下で自動酸化を行った後、処理したところ、*N*-メチルアクリドンとリン酸ジフェニルがいずれも約 80% の収率で単離されたことから、これらの反応は Wittig 反応に類似した反応により高エネルギー中間体として四員環過酸化物であるホスファ-1,2-ジオキセタンを経由していることが強く支持される。また、強力な電子吸引性基であるトリフルオロエチル基の導入は発光収率を向上させるのに有効であることも明らかとなった。

2) キノキサリン誘導体の化学発光

化合物 **3** は、これまでの研究によって各種芳香族炭化水素蛍光剤存在下で塩基性過酸化水素との反応により化学発光を示すことがわかっている。しかし、今回、塩基を用いず過酸化水素のみで反応させた場合でも持続性のある発光を示し、しかもよりよい発光収率を与えることがわかった。蛍光剤として、9,10-ジフェニルアントラセン (DPA) やペリレンを用いたときの速度論的研究から蛍光剤へのエネルギー移動が行われていることが示された。化合物 **3** は比較的安定なものであり、簡便な化学発光系を構築できるものと期待される。現在、化合物 **3** に蛍光性置換基を導入すること、あるいは蛍光性高分子をエネルギー受容体として使用することを検討している。