

# 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

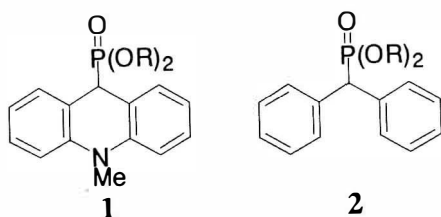
信州大学繊維学部素材開発化学科

## 1. 緒言

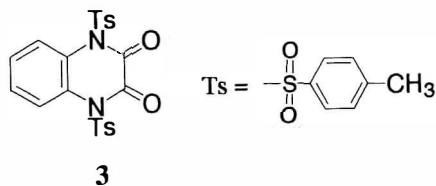
化学発光は、ある化合物が酸化などによって高エネルギー状態の分子を生成し、その分解などの過程で励起状態分子が生じ、励起エネルギーを光として放出することにより起こる現象である。化学発光は熱を出さず、また電力などに頼らない光源として既に様々な分野で利用されている。本研究では、将来的には高分子への展開を念頭に置きながら、新たな化学発光物質の開発およびその機構等の解明を目指している。その一環としてリン原子が関与する化学発光、およびキノキサリン誘導体の合成とその化学発光について検討した。

## 2. 実験方法

リン原子団を有する化合物 **1** および **2** は種々ホスファイトとアクリジニウム塩あるいは臭化ジフェニルメタンと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。酸化生成物の定量

は UV-可視スペクトルにより行った。

## 3. 結果と考察

### 1) リン原子団が関与する化学発光<sup>1), 2)</sup>

アクリダンホスホネート (**1**) を暗所で KOBu-*t* と作用させると *N*-メチルアクリドン (NMA) の蛍光に由来する青白い化学発光が観測された。この発光は自動酸化により直接励起分子が生じる直接化学発光である。次に、リン原子上の置換基の影響を調べるため、電気陰性度の異なる原子団を導入し化学発光における量子収率を測定したところ、電気陰性度が最も大きなトリフルオロエチル基で最も高い発光量子収率を示した (Table 1)。

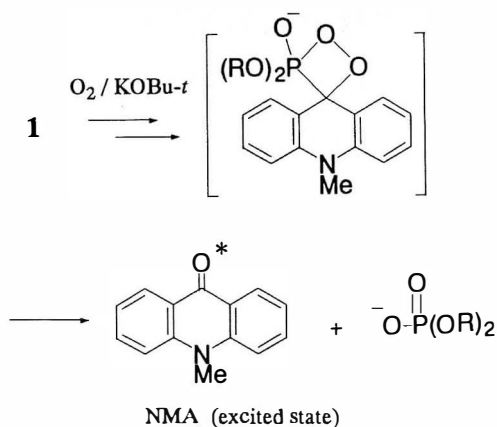
Table 1. CL quantum yield ( $\Phi_{CL}$ ) of 9-phosphoryl-10-methyl-9,10-dihydro-acridines (**1a-d**)

	R	NMA <sup>a</sup>	$\Phi_{CL} \times 10^{7b}$
<b>1a</b>	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub>	68.8	1.62
<b>1b</b>	CF <sub>3</sub> CH <sub>2</sub>	71.4	26.1
<b>1c</b>	2,4-difluoro-phenyl	69.8	5.87
<b>1d</b>	Ph	69.3	11.0

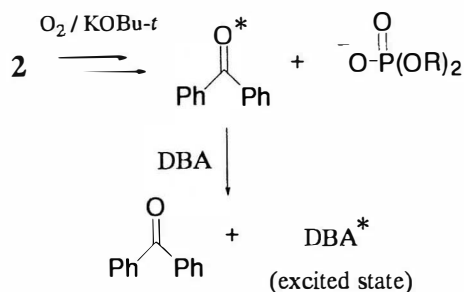
<sup>a</sup> Yield (%) determined by UV-spectrum.

<sup>b</sup> CL quantum yield ( $E \text{ mol}^{-1}$ ) measured by a photcounting method.

この化学発光において CIEEL (Chemically initiated electron exchange luminescence) 機構が適用できるかどうか現在検討中である。また、**1d** を用いた系で反応生成物として NMA の他にリン酸ジフェニルが得られたことから、高エネルギー中間体としてホスファ-1,2-ジオキセタンを経由していると考えられる。反応機構を以下に示す。



一方、ホスホネート (2) を同様に自動酸化すると、かすかな発光が認められたが、9, 10 - ジフェニルアントラセン (DPA) や 9, 10 - ジプロモアントラセン (DBA) などの蛍光剤を添加することにより発光の増加が観測された。速度論から検討した結果、自動酸化によって生じる高エネルギー中間体と蛍光剤との間で二分子反応によりエネルギー移動が起こっていることが判明し、また、発光量子収率が DPA よりも DBA を添加した時の方が大きくなったことから、生成する励起ベンゾフェノンはおもに三重項であることが明らかとなった。

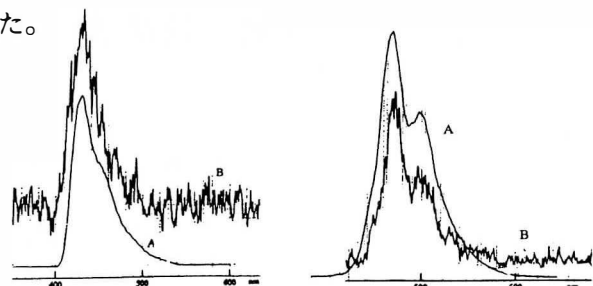


## 2) キノキサリンジオンの化学発光

実用的な化学発光系を開発するにあたっては、酸化剤として過酸化水素水を使用するのが便利である。また、殆どの化学発光物質は発光の際に分解し、原料を回収することが困難である。これらのことを考慮し、また将来的には高分子への展開を念頭に置き、キノキサリンジオン誘導体の化学発光について検討を行った。

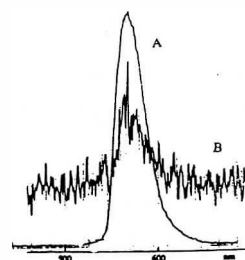
キノキサリンジオン (3) はアルカリ性過酸化水素との反応により、蛍光剤存在下では、はっきりと視認できる発光が観測された。これらの発光スペクトルは蛍光剤の蛍光スペクトル (DPA : 430 nm, ペリレン : 510 nm, ルブレン : 580 nm) に一

致した。



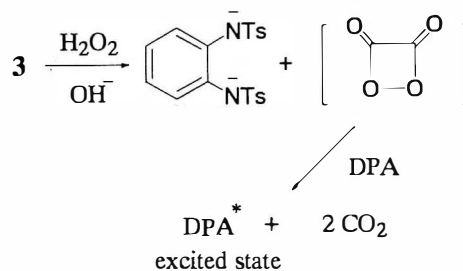
A: DPA の蛍光スペクトル  
B: 蛍光剤に DPA を用いたときの  
発光スペクトル

A: ペリレンの蛍光スペクトル  
B: 蛍光剤にペリレンを用いたときの  
発光スペクトル



A: ルブレンの蛍光スペクトル  
B: 蛍光剤にルブレンを用いたときの  
発光スペクトル

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、これより全発光収率  $\Phi_{cl}^{DPA} = 3.4 \times 10^{-6}$  が求められた。この直線関係から、発光はアルカリ性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間の反応によって行われていることが明らかとなった。現在のところ、高エネルギー中間体はジオキサタンジオンと考えている。



今後、エネルギー移動についてのさらに詳しい検討を行うとともに、発光量子収率の向上を達成したうえで高分子への応用を目指す予定である。

文献)

- 1) J. Motoyoshiya, et al. *Tetrahedron Lett.* **1994**, 32, 5875. 2) J. Motoyoshiya, et al. *Heterocyclic Commun.* **1998**, 4, 25.