

氏名	胡 知 之		
授与した学位	博 士		
専攻分野の名称	理 学		
学位授与番号	博甲第 2120 号		
学位授与の日付	平成 12 年 9 月 30 日		
学位授与の要件	自然科学研究科物質科学専攻 (学位規則第 4 条第 1 項該当)		
学位論文の題目	分子内エネルギー移動による高効率化学発光系の構築 および化学発光反応機構の考察		
論文審査委員	教授 山本 啓司	教授 高木謙太郎	教授 木村 勝

学 位 論 文 内 容 の 要 旨

化学発光現象は古くから知られておるが、化学発光の効率を決める決定因子が何かなど不明な点が多い。申請者は世界初の人工的な化学発光物質としてよく知られているロフィンや光化学発光系として知られるバイブレンマーを用いて、その化学発光反応機構の解明および化学発光の高効率化を目指して研究した。

1) ベンゼン-アントラセンバイブレンマー(BA)、ベンゼン-ナフタレンバイブレンマー(BN)の直接照射において化学発光することが知られている。しかし BA および BN の光増感反応でも化学発光を起こすか確認されていなかった。BA および BN の光増感反応で、BA はジ- π -メタン反応を、BN は分子内[2+2]環化付加反応を起し、化学発光は観測されなかった。この反応性の違いを分子軌道計算から検討し、反応の違いはそれぞれの LUMO 軌道の反応部位の広がりによることを明らかにした。2) ロフィン化学発光系で、未解決のまま残されたロフィンヒドロペルオキシド 1 の X 線構造解析に取り組んだ。1 を塩化メチレンで再結晶し、1 の単結晶を得た。X 線構造解析の結果、1 の分子構造は White らが提案したペルオキシ体と一致することを明らかにした。3) 1 の化学発光は蛍光収率の高いエネルギー受容体 (EA) を添加すると発光効率が高くなることが知られている。特に EA としてルブレンを用いたとき最高効率となった。そこでルブレンと発光系を直接組み合わせたらより効率の良い化学発光系になるのではないかと考えた。ルブレンの 2 位にイミダゾール環を組み込むこととした。まず 6-メチルナフトキノン 2 を合成し、2 から 2-メチルナフタセンキノン誘導体 3 を合成した。3 から反応性置換基として 2 位にメチル基を持つルブレン 4 の合成に成功した。また、3 のメチル基を臭素化し、加水分解反応で 2-ナフタセンカルバルデヒド誘導体 5 に導いた。5 から目的化合物 2-(4,5-ジフェニル-2-イミダゾリル)-ルブレン 6 に導いた。6 と一重項酸素との反応は複雑で、酸素が一分子付加したもの、二分子付加したものなどが同時にできることが $^1\text{H NMR}$, MS スペクトルの解析から分かった。この反応混合物に塩基を加えると化学発光が観測されるが、詳細については調査中である。4) 分子を固定化すると、蛍光効率が一般的に高くなる。ロフィン系化学発光効率を高める目的で、発光体と目されているアミジン誘導体の構造を固定化してみた。1 つにはイミダゾール環と 2-位のフェニル基をピリジル基に置き換えて Zn(II) を配位させることで架橋し、もうひとつにはイミダゾール環の 2 位にバルキーなメシチル基を導入した。これらの分子修飾の結果、ロフィン類の化学発光に於いて期待どおり発光効率が增加するという興味深い結果を得た。

論文審査結果の要旨

胡君は光による化学発光物質であるバイブレンマーと世界初の人工的な化学発光物質としてよく知られているロフィンを用いて、バイブレンマーの光化学反応機構の考察およびロフィンの化学発光の高効率化の研究を以下の様に行い興味深い成果を得た。

1) ベンゼン-アントラセンバイブレンマー(BA), ベンゼン-ナフタレンバイブレンマー(BN)の直接照射において化学発光することが知られている。しかし BA および BN の光増感反応でも化学発光を起こすか確認されていなかった。BA および BN の光増感反応で化学発光は観測されなかったが、BA からはジ- π -メタン反応が、BN からは分子内[2+2]環化付加反応が観測された。この反応性の違いを分子軌道計算から検討し、反応の違いはそれぞれの LUMO 軌道の反応部位の広がりによることを明らかにした。2) ロフィン化学発光系で、未解決のまま残されたロフィンヒドロペルオキシド 1 の X-線構造解析に取り組んだ。1 を塩化メチレンで再結晶し、1 の単結晶を得た。X-線構造解析の結果、1 の分子構造は White らが提案したペルオキシ体と一致することを明らかにした。3) 1 の化学発光は蛍光収率の高いエネルギー受容体 (EA) を添加すると発光効率が高くなることが知られている。特に EA としてルブレンを用いたとき最高効率となった。そこでルブレンと発光系を直接組み合わせたらより効率の良い化学発光系になるのではないかと考え、ルブレンの 2 位にイミダゾール環を組み込むこととした。まず 2-メチルナフタセンキノン誘導体 2 を合成し、2 から反応性置換基として 2-位にメチル基を持つルブレン 3 の合成に成功した。また、2 のメチル基を臭素化し、加水分解反応で 2-ナフタセンカルバルデヒド誘導体 4 に導いた。4 から目的化合物 2-(4, 5-ジフェニル-2-イミダゾリル)-ルブレン 5 に導いた。5 と一重項酸素との反応は複雑で、酸素が一分子付加したもの、二分子付加したものなどが同時にできることが NMR, MS スペクトルの解析から分かった。この反応混合物に塩基を加えると化学発光が観測されるが、詳細については調査中である。4) 分子を固定化すると、蛍光効率が一般的に高くなる。ロフィン系化学発光効率を高める目的で、発光体と目されているアミジン誘導体の構造を固定化してみた。1 つにはイミダゾール環と 2-位のフェニル基をピリジル基に置き換えて Zn(II) を配位させることで架橋し、もうひとつにはイミダゾール環の 2-位にバルキーなメシチル基を導入した。これらの分子修飾の結果、ロフィン類の化学発光に於いて期待どおり発光効率が増加するという興味深い結果を得た。

以上の研究成果を審査の結果、本論文は博士(理学)の学位論文に値するものと認める。