

熊谷研究助成表彰報告書

(令和元年度 助成分)

令和 3年 3月 22日

公益財団法人 熊谷科学技術振興財団 御中

代表研究者・所属機関名

広島大学

所属学部学科・所属部課室・役職

大学院先進理工系科学研究科・教授

氏名

大山 陽介



貴財団より助成を受けました件につき下記の通り最終報告致します。

1. 研究テーマ及び期間

本研究では、試料中や表面の水分を検出・定量かつ可視化(蛍光発光による画像化)できる蛍光性水センサーを創製し、蛍光発光特性を利用した微量水分から高水分領域の水分子を検出・定量・可視化するエポックメイキングな蛍光分析法(研究概念)を世界に先駆けて具現化(JISやISOなどの国家・国際規格化)することを目的としている。さらに、開発した蛍光性水センサーをポリマー化、分散させたフィルムの作製、および基板への固定化を達成し、土木・農業・建築・医療・医薬・衛生分野に展開可能なSociety 5.0やSDGsに資する機能性色素材料群に発展(蛍光性水センサーの社会実装)させることを目標としていることから、本研究は有機合成、物理有機化学、光化学、電気化学、分析化学および材料科学分野にわたる極めて広域の学際的な研究テーマである。

研究期間：令和 2年 3月～令和 3年 3月

2. 共同研究者名

氏名

所属機関・職名

3. 成果の概要

固体、液体および大気中に含まれる水分を検出・定量できる分析法の確立は、構造物の劣化部分の漏水検出、工業製品や食品の品質管理、環境モニタリングなどの人間生活や環境保全の面で非常に重要であることは論を俟たない。水分子を認識することで蛍光発光特性が発現あるいは変化する蛍光性色素(水センサー)を開発することができれば、試料中や表面の水分を迅速、高感度かつオンラインでのリアルタイムで測定できるだけでなく、目視による可視化(蛍光発光による画像化)も可能な水分検出・定量蛍光分析法の確立を図れるものと期待できる。しかしながら、蛍光性水センサーの分子設計指針・開発および研究手法・評価技術も十分に確立しておらず、蛍光分析法により水分を検出・定量・可視化する研究領域を創成することが緊急の解決課題である。すなわち、本研究では、蛍光性色素の光誘起電子移動(Photo-induced Electron Transfer: PET)、蛍光共鳴エネルギー移動(Fluorescence Resonance Energy Transfer: FRET)および分子内電荷移動(Intramolecular Charge Transfer: ICT)特性を利用して試料中や表面の水分を検出・定量かつ可視化できる蛍光性水センサーを創製し、水分検出のメカニズムの解明と研究手法・評価技術(JISやISOなどの国家・国際規格化)に関する有用な知見を得ることで、未踏の水分検出・定量・可視化蛍光分析法(研究概念)の創成を図ることを目的とする。そこで本試験研究では、3位、5位および8位の置換基を導入したICT型プロペラBODIPY(boron dipyrromethene)のピリジン-ホウ素錯体ST-3-BF₃を分子設計・合成し(図1)、水分濃度増大に伴う光吸収および蛍光スペクトル測定から、ST-3-BF₃の蛍光センシング特性を評価した。

ST-3-BF₃は、BODIPY色素ST-3とBF₃・OEt₂から合成した。ST-3-BF₃の構造は、フーリエ変換赤外分光法(FITR)、核磁気共鳴(¹H NMRと¹¹B NMR)、高分解能質量分析(HRMS)および熱重量示差熱分析(TG-DTA)から決定した。ST-3-BF₃のアセトニトリル中における光吸収スペクトル測定から、ST-3-BF₃は600~800 nmに3位、5位および8位の置換基を含むBODIPY骨格のS₀→S₁遷移に由来する吸収帯を示した(図3a)。さらに、300~550 nmに3位、5位および8位の2-(pyridin-4-yl)-3-(thiophen-2-yl)acrylonitrile部位とBODIPY骨格間の分子内電荷移動(ICT)特性に由来する吸収帯を示した。対応する蛍光スペクトルにおいて、730 nmにBODIPY骨格に由来する蛍光発光帯を示した(図3b)。ST-3-BF₃の電子構造を調べるために、B3LYP/6-31G(d,p)レベルでの密度汎関数理論(DFT)計算を行った(図2)。ST-3-BF₃のHOMOは主に3位と5位のチエニル基を含むBODIPY骨格上に局在化し、一方、LUMOは主に3位と5位のチエニル基を含むBODIPY骨格上と8位の2-(pyridin-4-yl)-3-(thiophen-2-yl)acrylonitrile部位に局在化していた。DFT計算から、ST-3-BF₃への水分子の付加によるST-3への解離は、ICT特性に基づいた光吸収および蛍光スペクトル変化を引き起こすことが示唆された。

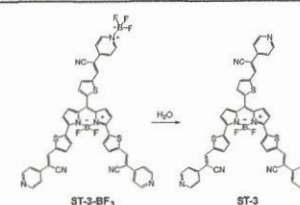


図1. BODIPYのピリジン-ホウ素錯体ST-3-BF₃と水分子との反応

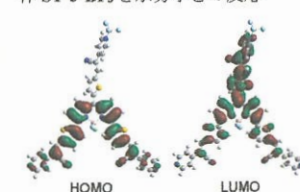


図2. ST-3-BF₃のHOMOのLUMO

ST-3-BF₃の水分に対する光学センシング特性を調査するために、様々な水分濃度のアセトニトリル中での光吸収および蛍光スペクトル測定を行った(図3)。水分濃度の増加に伴い、465 nmの光吸収帯は吸光度の減少とともに長波長シフトし、同時に415 nmと695 nmの光吸収帯が増大した(図3a)。一方、対応する蛍光スペクトルにおいて、730 nmの蛍光発光帯の強度増加が観測された(図3b)。この水分濃度の増加に伴う光吸収および蛍光スペクトルの変化は、ST-3-BF₃への水分子の付加によるST-3への解離に起因している。水分量と蛍光強度の関係を明確にするために、水分量に対して吸光度と蛍光強度をプロットした(図4)。1.0 wt%以下の水分領域において、水分量に対して415 nmの吸光度は直線的に増大し、695 nmの吸光度はわずかに減少することがわかった(図4a)。対応する最大蛍光強度のプロットに関して、730 nmの蛍光強度は直線的に増大した(図4b)。吸光度と蛍光強度は、0.2 wt%以上の水分濃度で飽和した。以上の実験結果から、ST-3-BF₃は、有機溶媒中の微量水分領域において、錯体解離(BF₃の放出)によるST-3を形成することで、光吸収および蛍光スペクトルのシフトを引き起こすことがわかった。

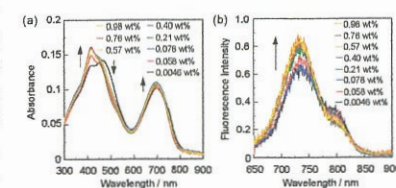


図3. ST-3-BF₃のアセトニトリル溶液中の水分量増加に伴う(a)光吸収と(b)蛍光スペクトル変化

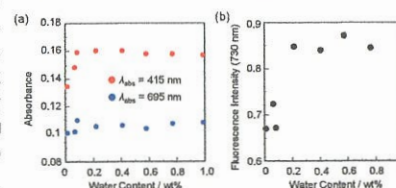


図4. ST-3-BF₃のアセトニトリル溶液中の水分量増加に伴う(a)吸光度と(b)蛍光強度の変化

本研究から、ST-3-BF₃の水分に対する光学センシング特性に基づいて、ICT型プロペラBODIPYのピリジン-ホウ素錯体が、溶液中の微量水分を検出可能な高感度光学センサーとして機能することを実証した。

4. 研究成果の発表状況 (予定を含む)

発表論文

S. Tsumura(指導学生), K. Ohira, K. Imato and Y. Ooyama*; Development of optical sensor for water in acetonitrile based on propeller-structured BODIPY-type pyridine-boron trifluoride complex; *RSC Adv.*, **2020**, *10*, 33836-33843.

国際学会発表

- S. Miho(指導学生), K. Imato and Y. Ooyama; A Novel PET (Photo-induced Electron Transfer)-Based Sensor for Water and Polymerization; The 14th International Symposium on Organic Reactions (ISOR-14), the 44th Symposium on Organic Electron Transfer Chemistry (EOC-44), and the 8th German Japanese (Global Joint) Symposium on Electrosynthesis (GJSE-8); TKP Garden City Yokohama, Yokohama, Japan (25 April 2020). COVID-19により開催は中止されたが、発表は成立。
- Y. Mise(指導学生), K. Imato and Y. Ooyama; Luminescence Properties of Tetraphenylethylene Bearing Four Anthraldehyde Units; The 14th International Symposium on Organic Reactions (ISOR-14), the 44th Symposium on Organic Electron Transfer Chemistry (EOC-44), and the 8th German Japanese (Global Joint) Symposium on Electrosynthesis (GJSE-8); TKP Garden City Yokohama, Yokohama, Japan (25 April 2020) 同上。