

藤森科学技術振興財団 研究実施概要報告書

(西暦) 2021年 4月 23日

公益財団法人藤森科学技術振興財団
理事長 藤森 明彦 殿

藤森科学技術振興財団の助成金による研究が終了しましたので、下記のとおり報告をいたします。

所属機関 広島大学

職名 教授

氏名 大山 陽介



【提出書類】

(1) 研究実施概要報告書(本紙)

添付書類(A4版3枚以内): 研究状況を示す写真等の資料

(2) 収支報告書

添付書類: 助成金を充当した経費の領収書

領収書に代える場合: 一覧表支払証明

(1)テーマ

※スペースが足りない場合は、枠を追加いただいて構いません。

水分子を可視化する機能性色素材料の開発と水分検出定量化蛍光分析法の確立

(2)本研究の期間

(西暦) 2020年4月～2021年3月

(3)本研究の目的

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。代表的な水分検出法として、水と選択的かつ定量的に反応するカール・フィッシャー(KF)試薬を用いた電気化学分析であるKF法(1モルの水分子に対して1モルのヨウ素が関与するKF反応に要した電気量から水分量を算出:水1mg = 10.71クーロン)がある。KF法は、高感度(水分定量範囲は数ppm～100%)であるが、サンプルの一部を取り出して測定するバッチ方式であり、オンラインでのリアルタイム測定や試料中や試料表面の水分の可視化は不可能であり、その場観察(画像化)ができない。一方、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・定量化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、蛍光分光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。

そこで、本研究代表者は、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)、分子内電荷移動(Intramolecular Charge Transfer: ICT)および凝集誘起発光(Aggregation-Induced Emission: AIE)特性を利用して試料中および試料表面の水1分子から検出・定量化かつ可視化できる蛍光発光増強型および発光波長変化型の蛍光性水センサーを考案した。すなわち本研究の革新性および独創性は、蛍光性色素のPET、FRET、ICTおよびIAE特性による微量水分検出のメカニズムの解明と高性能な蛍光性水センサーの分子設計指針に関する有用な知見を得ることで、蛍光発光特性を利用した水分検出法という新しい方法論(研究手法・評価技術: JISやISOなどの国家・国際規格化)を提供し、水1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するところにある。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、水分に対する蛍光センシング特性を有することを実証する。すなわち、本研究の社会的意義として、本研究で開発する蛍光性水センサーは、有機溶媒、ガス、食品および工業製品中の水分検出剤としての用途の他、土木、農業、建築、医療、医薬、衛生材料などの多種多様な機能性材料として社会実装を図り、Society 5.0やSDGsに資する機能性色素材料群に発展させるところにある。例えば、水を吸収すると膨張する高吸水性ポリマーに本蛍光性水センサーを分散させることで、トンネル用セグメントや下水道管の損傷劣化の感知(蛍光発光により漏水を目視できる)と修復機能を兼ね備えた漏水検出シーリング材料(土木・建築関連)への展開が考えられる。

(4)本研究の概要

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)、分子内電荷移動(Intramolecular Charge Transfer: ICT)および凝集誘起発光(Aggregation-Induced Emission: AIE)特性を利用して試料中や表面の水分を検出・定量化かつ可視化(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、PET, FRET, ICT および AIE 特性に基づいた水分検出のメカニズムを解明することで、微量水分から高水分領域で使用できる水分検出・定量・可視化蛍光分析法の創成(JIS や ISO などの国家・国際規格化)を目的とする。助成対象期間内で本研究目的を遂行するために、1) 1 波長励起(1Ex)・1 波長発光(1Em)特性の PET 型および PET-FRET 型蛍光性水センサー開発する(微量水分検出法の確立)、2) 2 波長励起(2Ex)・2 波長発光(2Em)および多色発光・多段階発光特性の ICT および PET-AIE 型蛍光性水センサーを開発する(微量水分から高水分領域の水分検出法の確立)。PET 型、PET-FRET 型、ICT 型および PET-FRET 型蛍光性水センサーの水分検出メカニズムの解明と分子設計指針に関する有用な知見を収集する。得られた知見を分子設計にフィードバックして、水分子と 1:1 で反応する蛍光性水センサーを開発し、電気化学分析法の KF 法と同程度の検出限界(DL)値 0.001 wt%以下と定量限界(QL)値 0.003 wt%以下を達成することを目標とする。さらに、3) 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の創製を図る(蛍光性水センサーの社会実装)。機能性色素材料化の成果目標として、開発した蛍光性水センサーを分散させたポリマーフィルムや蛍光性水センサーを直接重合させたフィルム、およびアルコキシシラン-Si(OR)₃を導入した蛍光性水センサーを加水分解・重縮合反応によりガラス基板や ITO(Indium Tin Oxide)基板上に固定化した薄膜を作製し、水分に対する蛍光センシング特性を確認する。

(5) 本研究の内容及び成果

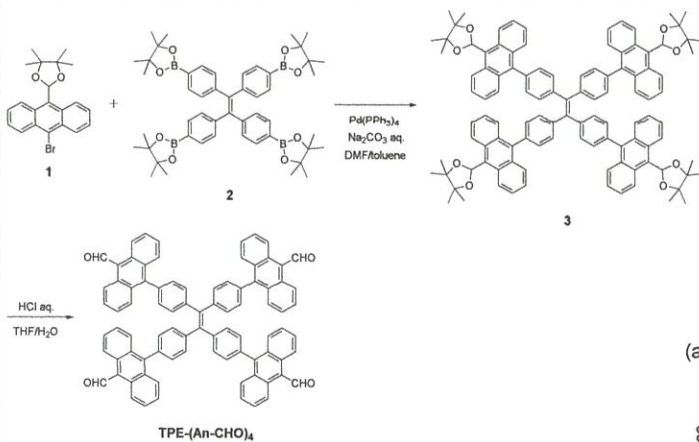


図 1. TPE-(An-CHO)₄ の合成

多段階発光特性の PET-AIE 型蛍光性水センサーの開発を進める過程において、図 1 の経路で合成した TPE-(An-CHO)₄ が、低水分領域～中水分量領域ではソルバトフルオロクロミズム (Solvatofluorochromism: SFC) に基づいた蛍光発光強度の増加を示し、さらに中水分領域～高水分領域では AIE 特性に基づいた蛍光発光強度の増大を示すことを見出した。TPE-(An-CHO)₄ の構造的特徴は、4 つのアントラルデヒド(An-CHO)発光母体とテトラフェニルエテン(TPE)発光母体を有していることである。そこで、TPE-(An-CHO)₄ の水分検出メカニズムを解明することを目的として、An-CHO を 1 つ有する TPE-(An-CHO)₄ と TPE 骨格を有していない Ph-(An-CHO) を合成し(図 2)、これらの水分に対する光学センシング特性の比較を行った結果を以下に報告する。

TPE-(An-CHO)₄、TPE-(An-CHO) および Ph-(An-CHO) の THF 溶液中の水分量増加に伴う光吸収と蛍光スペクトル測定を行った。TPE-(An-CHO)₄、TPE-(An-CHO) および Ph-(An-CHO) の光吸収スペクトルに関して、水分含有量がそれぞれ 30 wt%、60 wt% および 80 wt% まででは変化が見られないが、それぞれ 40 wt%、70 wt% および 90 wt% 以上では光吸収帯の長波長シフトとブロード化が観察された(図 3a,c,e)。一方、対応する TPE-(An-CHO)₄、TPE-(An-CHO) および Ph-(An-CHO) の蛍光スペクトルに関して、水分含有量がそれぞれ 30 wt%、20 wt% および 80 wt% まででは、アントラルデヒド由来の 500 nm 付近の蛍光発光帯の長波長シフトと蛍光強度の増大が観測された(図 3b,d,f)。さらに、TPE-(An-CHO)₄ においては、40 wt% 以上の含水分領域では 540 nm 付近の蛍光強度が増大した。一方、TPE-(An-CHO) においては、蛍光強度は 20-60 wt% の含水分領域ではほとんど変化しないが 70 wt% では著しく減少し、80-90 wt% では 540 nm 付近の蛍光強度が著しく増大した。一方、Ph-(An-CHO) に関して、90 wt% の含水分量において 560 nm 付近の蛍光強度の著しい減少が観察された。

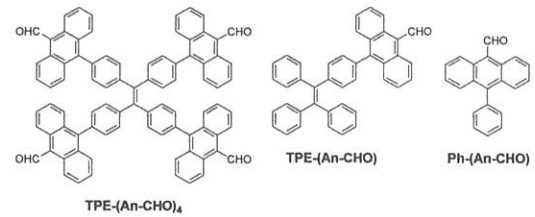


図 2. SCF/AIE 型蛍光性水センサー TPE-(An-CHO)₄ と TPE-(An-CHO) および Ph-(An-CHO)

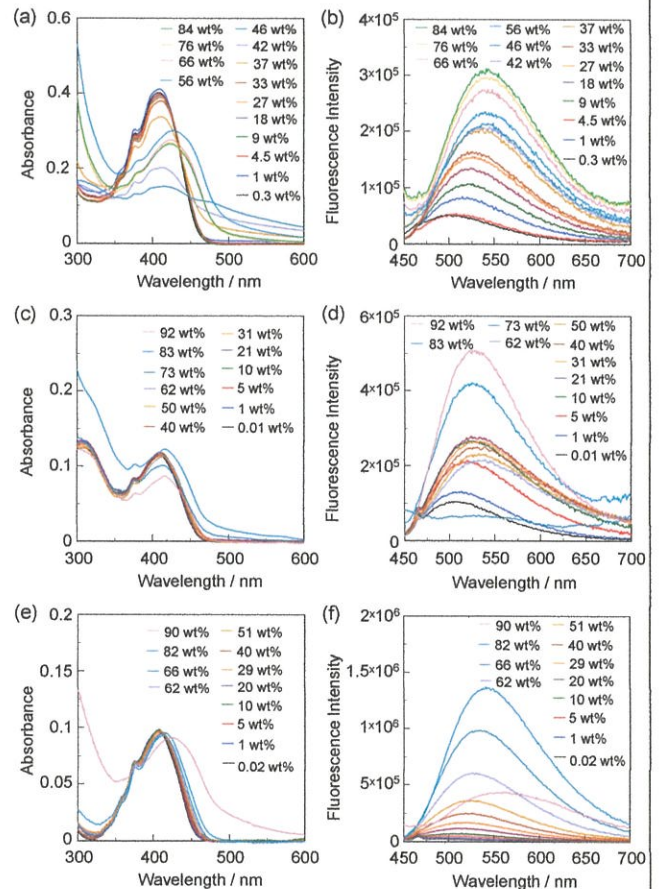


図 3. TPE-(An-CHO)₄ の 0.3-84 wt% 水分含有 THF 溶液 ($c = 1.0 \times 10^{-5}$ M) の (a) 光吸収および (b) 蛍光スペクトル ($\lambda_{ex} = 408$ nm). TPE-(An-CHO) の 0.01-92 wt% 水分含有 THF 溶液 ($c = 1.0 \times 10^{-5}$ M) の (c) 光吸収および (d) 蛍光スペクトル ($\lambda_{ex} = 409$ nm). Ph-(An-CHO) の 0.02-90 wt% 水分含有 THF 溶液 ($c = 1.0 \times 10^{-5}$ M) の (e) 光吸収および (f) 蛍光スペクトル ($\lambda_{ex} = 410$ nm).

(6)本研究の考察

TPE-(An-CHO)₄、TPE-(An-CHO)および Ph-(An-CHO)の水分量に対する蛍光センシング特性を評価するために、THF 溶液中の含水量水分量に対して最大蛍光強度(図 4a,c,e)および蛍光極大波長(図 4b,d,f)をプロットした。TPE-(An-CHO)₄において、30 wt%までは SFC に基づいた蛍光強度の増加と蛍光波長の長波長シフトを示し、40 wt%以上では AIE 特性に基づいた蛍光強度の直線的な増大を示すことがわかった。一方、TPE-(An-CHO)において、20 wt%までは SFC に基づいた蛍光強度の増加と蛍光波長の長波長シフトを示し、20-60 wt%では無応答性領域が存在していた。さらに、70 wt%付近で蛍光強度が減少するが、80 wt%以上では AIE 特性に基づく蛍光強度の増大を示した。Ph-(An-CHO)では、80 wt%までは SFC に基づいた蛍光強度の増加と蛍光波長の長波長シフトを示し、90 wt%では著しい蛍光強度の減少を示した。そこで、TPE-(An-CHO)₄、TPE-(An-CHO)および Ph-(An-CHO)の様々な含水量 THF 溶液にレーザーポインターを照射したところ、TPE-(An-CHO)₄では 33 wt%以上から(図 5a)、TPE-(An-CHO)では 74 wt%以上から、Ph-(An-CHO)では 90 wt%においてチンダル現象を示した。さらに、TPE-(An-CHO)₄、TPE-(An-CHO)および Ph-(An-CHO)の水分含有 THF 溶液から得られた物質の SEM 画像の解析を行った。TPE-(An-CHO)₄では、46 wt%および 84 wt%において 2-5 μm サイズの結晶性凝集体の存在を確認することができた(図 5b,c)。一方、TPE-(An-CHO)において、73 wt%では 100-200 nm の粒子で構成された 1-2 μm サイズの凝集体が、92 wt%では 1-2 μm サイズの結晶性凝集体が生成していた。Ph-(An-CHO)では、90 wt%において 2-5 μm サイズの結晶性凝集体が存在していた。

本研究から、SFC/AIE 型蛍光性水センサーは、低水分から高水分領域の水分検出に対応可能であることを実証した(図 6)。

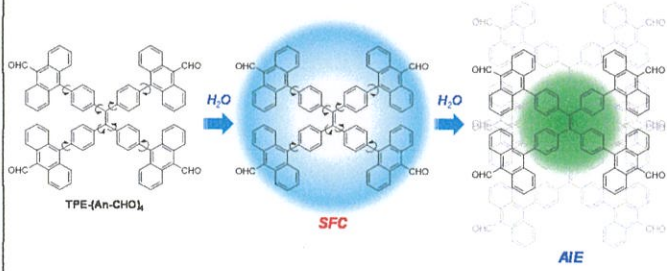


図 6. TPE-(An-CHO)₄ の水分検出メカニズム

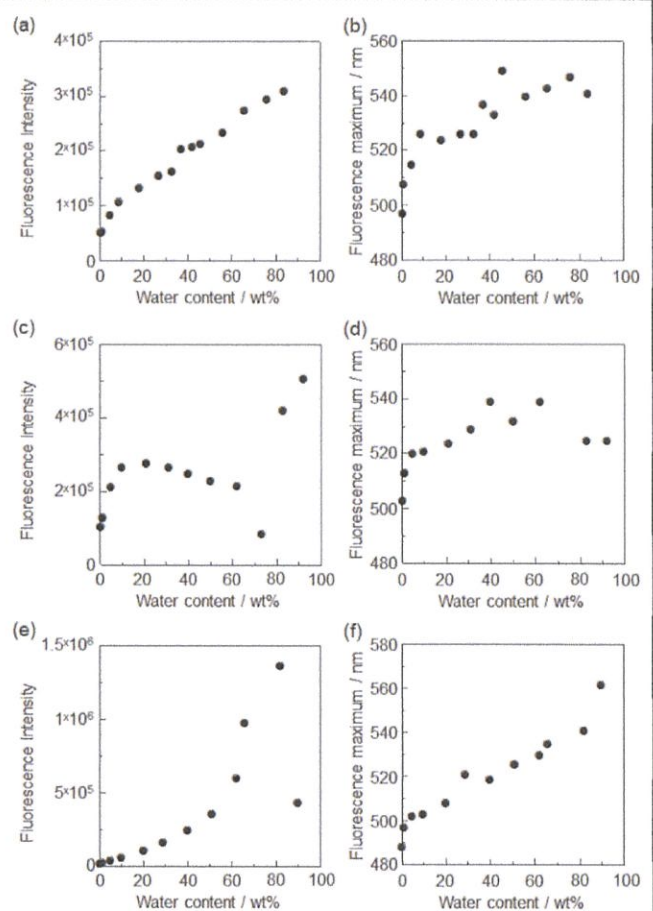


図 4. TPE-(An-CHO)₄ の THF 溶液中の水分量増加 (0.3-84 wt%)に伴う (a)最大蛍光強度と (b)蛍光極大波長(λ_{max}^{fl} = 495-550 nm)の変化. TPE-(An-CHO) の THF 溶液中の水分量増加(0.01-92 wt%)に伴う (c)最大蛍光強度と (d)蛍光極大波長(λ_{max}^{fl} = 500-540 nm)の変化. Ph-(An-CHO)の THF 溶液中の水分量増加(0.02-90 wt%)に伴う (e)最大蛍光強度と (f)蛍光極大波長(λ_{max}^{fl} = 485-565 nm)の変化.

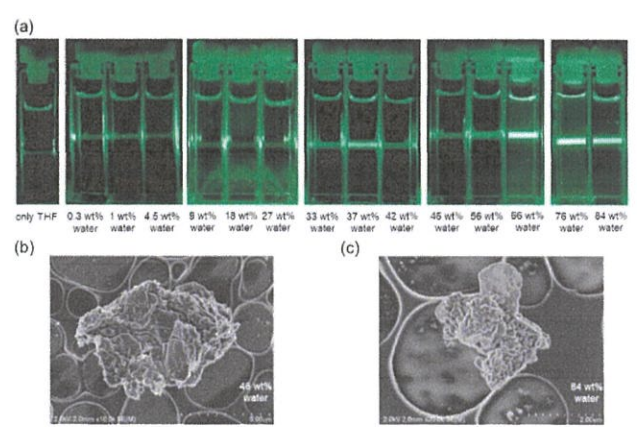


図 5. TPE-(An-CHO)₄の (a)無水 THF 溶液および 0.3-46 wt%水分含有 THF 溶液のチンダル現象. TPE-(An-CHO)₄の (b)46 wt%と (c)84 wt%水分含有 THF 溶液から得られた物質の SEM 画像

(7)共同研究者(所属機関名、役職、氏名)

--

(8)本研究の成果の公表先

国際学術誌

Y. Mise, K. Imato, T. Ogi, N. Tsunoji and Y. Ooyama*; Fluorescence sensors for detection of water based on tetraphenylethene–anthracene possessing both solvatofluorochromic properties and aggregation-induced emission (AIE) characteristics; *New J. Chem.*, **2021**, *45*, 4164-4173. **Back Cover** に採用

国際会議

Y. Mise, K. Imato and Y. Ooyama; Luminescence Properties of Tetraphenylethylene Bearing Four Anthraldehyde Units; The 14th International Symposium on Organic Reactions (ISOR-14); TKP Garden City Yokohama, Yokohama, Japan (25 April 2020).

[注]この報告書を当財団のホームページ等に掲載することがありますので、予めご了承ください。