

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2007～2008

課題番号：19550141

研究課題名（和文）

単一クロモフォアによるマルチカラー，マルチセンシング蛍光色素の構築

研究課題名（英文）

Construction of multi-color, multi-sensing fluorescent probes with a single chromophore

研究代表者

岡本 秀毅（OKAMOTO HIDEKI）

岡山大学・大学院自然科学研究科・准教授

研究者番号：30204043

研究成果の概要：

トリフルオロアセチルアミノ基を持つフタルイミドおよび、ナフタルイミド誘導体はアミドプロトンの解離により単一クロモフォアでマルチカラー発光を示すことを見いだした。このプロトン解離は、I⁻と紫外光照射でも誘起される意外な現象を発見し、I⁻検出および生成したアミドアニオンの陽イオンへの応答により、マルチセンシングの可能性が示された。また、6-アミノフタリドにピコリルアミノレセプターを導入し、アミノフタリド色素を持つ初めてのセンサーを合成することができた。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	2,100,000	630,000	2,730,000
2008年度	900,000	270,000	1,170,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,000,000	900,000	3,900,000

研究分野：有機光化学

科研費の分科・細目：複合化学・機能物質化学(4704)

キーワード：蛍光・センサー・アミド・マルチカラー

1. 研究開始当初の背景

- (1) 蛍光化学センサーは分析，生物科学，環境科学等広い分野で必要とされ，分析対象に応じたセンサーへの要求がある。
- (2) ほとんどの化学センサーは単一の分析対象に応じて単一の信号しか示さない。

- (3) 単一のクロモフォア，単一のレセプターの組み合わせで多成分に応答し，それぞれに特異的な信号を発するセンサーを構築することは，センサー分子の設計の簡略化，多成分同時特定，イオンペアセンサー構築などに寄与できる可能性がある。

る。

2. 研究の目的

- (1) 分子内電荷移動(ICT)性クロモフォアが媒体環境に応じて多彩な蛍光挙動を示すことを基盤に、機能ICT性蛍光色素を構築し、単一クロモフォアで多成分に応答する蛍光色素の構築を目的とした。具体的には、以下の三点に焦点をあてることとした。
- (2) ICT性蛍光色素をアミド置換基で修飾し、機能性蛍光色素を合成する。
- (3) 機能化蛍光色素の基礎的発光特性を明らかにし、マルチカラー特性を持つ蛍光センサーへと挙動の基盤を確立する。
- (4) 機能化蛍光色素の、媒体環境、金属イオン、ハロゲン化物イオン等への応答を観測し、マルチカラー、マルチセンシング特性を検討する。

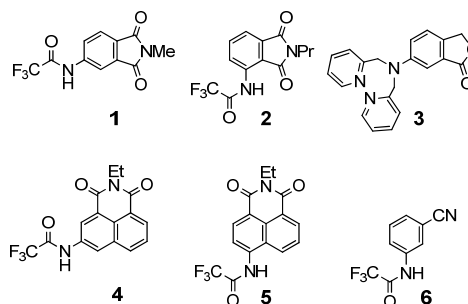
3. 研究の方法

- (1) ICT性蛍光体として、アミノ置換フタルイミド、ナフタルイミド、ベンゾニトリル等を用い、トリフルオロアセトアミド、アセトアミドあるいはピコリルアミノ体として修飾し、新規な機能化蛍光色素を合成した。
- (2) 機能化蛍光色素の蛍光挙動を、蛍光分光光度計を用いて、溶媒効果、酸・塩基添加効果を含めて観測した。
- (3) ハロゲン化物の効果は、 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- のテトラブチルアンモニウム塩あるいは適当な金属塩を用い、アセトニトリル溶媒中で検討した。金属イオンのソースとしては過塩素酸塩を用いた。
- (4) 紫外光照射はハンディUVランプの254 nm 蛍光灯あるいは蛍光分光計の単色化されたキセノン光源を用いて行った。

4. 研究成果

(1) 本研究課題の成果

- ① 機能化色素の合成：アミド機能化蛍光色素は、対応するアミノ置換された原料のアセチル化で効率よく合成できた。6-アミノフタリドのアミノはピコリルクロリドを用いて、ピコリルアミノレプターへと変換した。本研究課題で検討した主な蛍光色素を下に示す。



- ② 機能化色素の基礎的蛍光挙動：化合物 4, 5 は媒体環境の変化によってアミド部位のプロトン解離平衡に基づくマルチカラー特性を示した (図 1. 一部は研究期間前に発表済み)。化合物 1, 2 も同様なプロトン解離に基づく蛍光の多色発光を示し、アミド部分の効果でマルチカラー特性を示すことが明らかとなった。化合物 1, 2, 4, 5 の蛍光はアミド部位のプロトン解離により長波長へシフトするとともに、強度が増大することがわかった。相当するアセチル誘導体の蛍光特性を比較したところ、アミドプロトン解離に伴い、蛍光強度の著しい現象が見られ、フルオロアセチル体とは異なる特性を持っていた。このことはアミド置換基の種類が、蛍光挙動を制御する新たなパラメータになることを示している。化合物 6 はTICT特性の操作を意図して設計したが、ほとんど蛍光を示さず、センサーとして利用できないことがわかった。

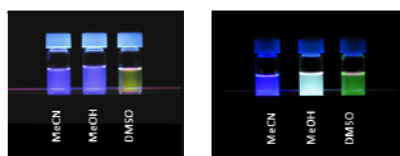


図1. 化合物 **4**, **5** の蛍光に及ぼす溶媒効果 (左: 化合物 **4**, 右: 化合物 **5**)

- ③ イオン種への応答: 化合物 **4** は DMSO 中でアミドアニオンとして存在し, その負電荷により金属イオンと相互作用して蛍光強度を変えることを見いだした. この蛍光消光効果は, MeCN 中, 中性のアミド体では見られないことから媒体環境により, 蛍光色と金属イオン応答の両特性を操作できることがわかった (図2).

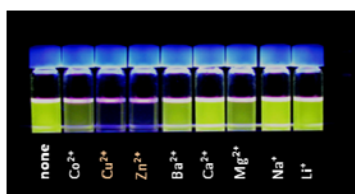


図2. 化合物 **4** の金属イオンに対する蛍光応答 (in DMSO).

化合物 **3** は MeCN 中より水系溶媒中で効率よく発光した. この化合物は Cu^{2+} と非常に強く相互作用し, 蛍光の turn-off 応答を示した. Zn^{2+} との相互作用も見られたが, その感度は Cu^{2+} よりも弱く, Cu^{2+} への応答は選択的であると考えられる (図3).

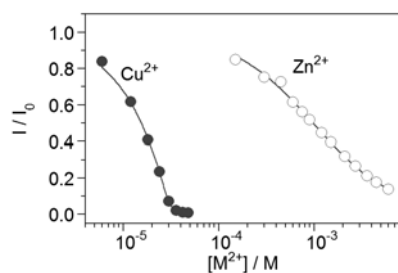


図3. 化合物 **3** の金属イオンに対する蛍光応答 (上). 関連化合物の Cu^{2+} に対する蛍光応答 (下). (in MeCN/H₂O = 30/70)

- ④ I⁻ と光照射の効果: 化合物 **1** はアセトニトリル中で紫色の蛍光を発する. 種々のハロゲン化物イオンを添加すると, F⁻ 添加の場合にのみ脱プロトン化され緑色蛍光を示す. この混合物に 254 nm の紫外光を照射したところ, I⁻ が存在する場合に蛍光色を緑へ変化させることを発見した. (図4) 光反応の生成物分析により, I⁻ と 254 nm 照射による緑色蛍光は化合物 **1** の共役塩基, アミドアニオン **1**⁻, であることを確認した. 化合物 **1** に関連するアセトアミド誘導体は I⁻ に応答せず, 化合物 **1** の光応答は強力な電子吸引性のトリフルオロアセチル基が重要な役割を果たしていることが明らかとなった. 化合物 **1** は光照射前後の蛍光色の变化から, I⁻ 検出プローブとして働く可能性がある.

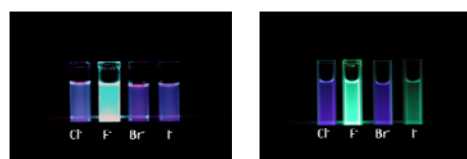
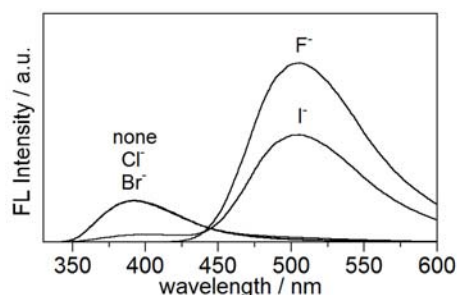


図4. ハロゲン化物イオン存在下 254 nm 照射後に観測した化合物 **1** の蛍光スペクトルとその写真 (in MeCN). 左: 光照射前, 右光照射後.

- ⑤ ハロゲン化物イオン/金属イオンへのマルチセンシングの可能性: 化合物 **1** から光化学的に生じるアミドアニオンはアルカリ金属イオン添加に対して蛍光色の变化を示さずマルチセンシング機能は持たなかった. 一方, 化合物 **2** の各種イオンに対する蛍光応答を詳細に検討した結果,

I⁻/Li⁺の組み合わせに対して光照射の後に選択的な蛍光色の変化を見せ、発光色は水色となった(図5)。他のアルカリ金属イオンヨウ化物では光照射後の蛍光色は緑で、金属イオンの種類を見分けることはできない。また、Li⁺とI⁻以外のハロゲン化物イオンの組み合わせに対しては添加物のない場合と同様の橙色蛍光を示す。これらの結果は、化合物2が単一クロモフォア、単一レセプターの構造で、マルチカラー、マルチセンシング両特性を持つ新しいイオンペアセンサーとして作動する可能性を示す。この光化学応答についてはその詳細をさらに検討中である。

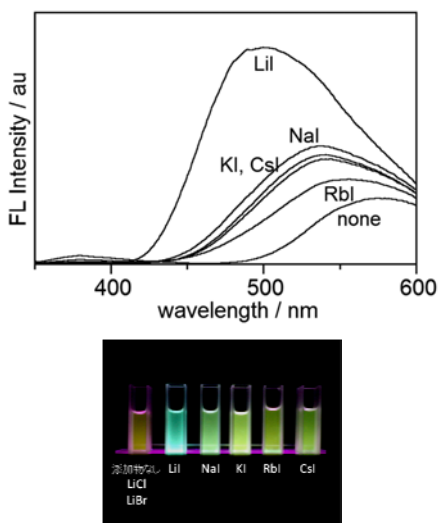


図5. アルカリ金属ヨウ化物存在下254 nm照射後に観測した化合物2の蛍光スペクトルとその写真(MeCN)。

(2) 内外における位置づけとインパクト：トリフルオロアセトアミドの機能、特にプロトン解離能、を活用する蛍光とイオン種に対する蛍光応答は従来ほとんど検討されていなかった。本研究課題では、トリフルオロアセトアミドのプロトン解離平衡と、アミドアニオンの負電荷を利用するカチオン種応答への展開を図り蛍光センサーの新しい設計指針であると位置

づけられる。また、ヨウ化物イオン存在下、254 nm 光照射によるアミドプロトン脱離反応はこれまで報告例がなく、光照射に誘起される新しいハロゲン化物イオンセンシング方法として有望であると考えられる。また、イオンペアに応答するセンサーに関してはこれまで、陽、陰両イオンのレセプターを導入する分子設計が主であった。本研究課題で見いだされたハロゲン化物イオン-金属イオン-紫外光照射の組み合わせによるイオンペア応答(図5)はイオンペアセンサーの新しい設計指針を与えるものとなる。

(3) 今後の展望：I⁻存在下で紫外光照射することにより酸性度の高いプロトンが引き抜かれる現象は、ハロゲン化物イオンのうちでI⁻に特異的に観測される。従って、この反応はI⁻検出のプローブとして有効であると考えられる。引き続き、詳しい光反応機構の解明とフタルイミド以外のクロモフォアについても検討する予定である。さらに、本反応で生成するアミドアニオンに関しては、カチオンにも応答できる可能性が、フタルイミド2の蛍光挙動で見られたので、ハロゲン化物イオンとカチオン種の光化学的に誘起されるイオンペアセンシングへ展開する計画である。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計6件)

- ① High performance C₆₀ and picene field-effect transistors with conducting polymer electrodes in bottom contact structure, Yumiko Kaji, Naoko Kawasaki, Xuesong Lee, Hideki Okamoto, Takashi Kambe, Naoshi Ikeda, Akihiko Fujiwra, Minoru Yamaji, Kenji Omote, Yoshihiro Kubozono, *Org. Electron.*, **10**, 432-436 (2009). (査読)

- 有)
- ② Trap states and transport characteristics in picene thin film field-effect transistor, Naoko Kawasaki, Yoshihiro Kubozono, Hideki Okamoto, Akihiko Fujiwara, Minoru Yamaji, *Appl. Phys. Lett.*, **94**, 043310/1-043310/3 (2009). (査読有)
 - ③ Fluorescence response of a 4-trifluoroacetylaminophthalimide to iodide ions upon 254 nm irradiation in MeCN, Hideki Okamoto, Hiroyuki Konishi, Mami Kohnno, and Kyosuke Satake, *Org. Lett.*, **10**, 3125-3128 (2008). (査読有)
 - ④ A convenient synthesis of trifluoroacetamide derivatives of diaza[3₂]cyclophanes and triaza[3₃]cyclophanes, Hideki Okamoto, Hiroyuki Takemura, and Kyosuke Satake, *Synthesis*, 39-44 (2008). (査読有)
 - ⑤ Air-assisted high-performance field-effect transistor with thin films of picene, Hideki Okamoto, Naoko Kawasaki, Yumiko Kaji, Yoshihiro Kubozono, Akihiko Fujiwara, and Minoru Yamaji, *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 10470-10471 (2008). (査読有)
 - ⑥ Photochemistry of nitrogen-bridged cyclophanes: 2,11-diaza[3₂]anthracenoparacyclophane and 2,11-diaza[3₂]paracyclophane systems (*Invited Account*), Hideki Okamoto, Minoru Yamaji, and Kyosuke Satake, *Synlett*, 1931-1945 (2008). (査読有)

[学会発表] (計20件)

- ① トリフルオロアセチルアミノフタルイミド誘導体の蛍光挙動: LiI に対する選択的光応答, 岡本秀毅, 小西廣幸, 佐竹恭介, 日本化学会第89春期年会, 平成21年3月27-30日, 日本大学理工学部船橋キャンパス (船橋)
- ② 新規なアルキル置換3H-アゼピン類の合成ならびに反応性, Siti Mariyah Ulfa, 亀山亜希子, 原口幸二, 岡本秀毅, 佐竹恭介, 日本化学会第89春期年会, 平成21年3月27-30日, 日本大学理工学部船橋キャンパス (船橋)
- ③ 2-Alkoxy-2H-Azepine の合成及びその化学反応性, 笹木裕作, Christopher Cordonier, 窪田裕大, 岡本秀毅, 佐竹恭介, 2008年日本化学会西日本大会, 平成20年11月15-16日, 長崎大学 (長崎)
- ④ 1-ニトロナフタレン類とトリブチルホスフィンとの反応によるベンゾ縮環アゼピンの合成, 原口幸二, 岡本秀毅, 佐竹恭介, 2008年日本化学会西日本大会, 平成20年11月15-16日, 長崎大学 (長崎)

- ⑤ ピコリルアミノレセプターを持つフタルイドの合成と金属イオンへの蛍光応答, 岡本秀毅, 松井絢子, 佐竹恭介, 2008年光化学討論会, 平成20年9月11-13日, 大阪府立大学中百舌鳥キャンパス (堺)
- ⑥ 4-アミノフタルイミドのトリフルオロアセトアミド誘導体のヨウ化物イオンに対するケイ光応答, 岡本秀毅, 小西廣幸, 河野真実, 佐竹恭介, 2008年光化学討論会, 平成20年9月11-13日, 大阪府立大学中百舌鳥キャンパス (堺)
- ⑦ ハロゲン化物イオンを見分けるプロブ: 4-トリフルオロアセチルアミノフタルイミドのケイ光挙動, 岡本秀毅, 小西廣幸, 河野真実, 佐竹恭介, 第4回分子情報ダイナミクス研究会, 平成20年9月9-10日, 大阪大学吹田キャンパス医学部銀杏会館 (吹田)
- ⑧ Friedel-Crafts Reaction of Delocalized Azepinium Ions with Benzene and Five-Membered Aromatic Heterocycles, Kyosuke Satake, Christopher Cordonier, Yasuhiro Kubota, Yusaku Sasaki, and Hideki Okamoto, 23rd European Colloquium on Heterocyclic Chemistry (EHC08), Antwerpen (Belgium), September 9-13, 2008
- ⑨ Fluorescence properties of 4-acetylamino derivatives of phthalimide: A potential halide-ion recognition probe, Hideki Okamoto, Hiroyuki Konishi, Mami Kohnno and Kyosuke Satake, XXIIth IUPAC Symposium on Photochemistry, July 28-August 1, 2008, Gothenburg, Sweden
- ⑩ ゼオライト細孔内における 4-acetyl-biphenyl の光物性に対する共存金属イオンの効果, 安武弘晃, 片岡朋治, 岡本秀毅, 塚原保徳, 山内智央, 和田雄二, 2007年光化学討論会, 平成19年9月26-28日, 信州大学松本キャンパス (松本)
- ⑪ ジアザ[3₂]-およびトリアザ[3₃]シクロフエンのトリフルオロアセトアミド誘導体の合成と光反応挙動, 岡本秀毅, 佐竹恭介, 2007年光化学討論会, 平成19年9月26-28日, 信州大学松本キャンパス (松本)
- ⑫ 4-(トリフルオロアセチルアミノ)フタルイミド誘導体のハロゲン化物イオンに対するケイ光応答, 岡本秀毅, 小西廣幸, 河野真実, 佐竹恭介, 2007年日本化学会西日本大会, 平成19年11月10-11日, 岡山大学津島キャンパス (岡山)
- ⑬ ニトロ基を持つアリアル化合物類とトリブチルホスフィンとの反応性の検討, 原口幸二, 岡本秀毅, 佐竹恭介, 2007

年日本化学会西日本大会，平成19年11月10-11日，岡山大学津島キャンパス（岡山）

- ⑭ 2H及び3H-Azepine 誘導体の合成及びその化学反応性の検討，笹木裕作，岡本秀毅，佐竹恭介，2007年日本化学会西日本大会，平成19年11月10-11日，岡山大学津島キャンパス（岡山）
- ⑮ モノアザトリエン共役をもつアゼピン誘導体の光反応挙動の研究，朝霧史規，岡本秀毅，佐竹恭介，2007年日本化学会西日本大会，平成19年11月10-11日，岡山大学津島キャンパス（岡山）
- ⑯ Exploration of a Shortcut Approach to Diazepine Derivatives from Nitropyridines, Siti Mariyah Ulfa, 岡本秀毅，佐竹恭介，平成19年11月10-11日，岡山大学津島キャンパス（岡山）
- ⑰ 固体型色素増感太陽電池に用いる光増感シアニン色素の合成と評価，國武徹，佐竹恭介，岡本秀毅，昆野 昭，木村 勝，2007年日本化学会西日本大会，平成19年11月10-11日，岡山大学津島キャンパス（岡山）
- ⑱ Photochemistry of nitrogen-bridged cyclophanes (依頼講演)，Hideki Okamoto，3rd International Workshop on Molecular Information and Dynamics, August 30-31, 2007, Hotel Hankyu Expo Park, Suita.
- ⑲ Preparation and photoproperties of (aza)_n[3_n]cyclophanes (n = 2,3), Hideki Okamoto, Kyosuke Satake, and Masau Kimura, ICP2007—XXIII International Conference on Photochemistry, July 29-August 3, 2007, Cologne, Germany
- ⑳ 1,8-ナフタルイミドのトリフルオロアセトアミド誘導体の蛍光挙動，岡本秀毅，光化学若手の会，平成19年6月22-24日，熱海ビレッジ（熱海）

〔産業財産権〕

○出願状況（計3件）

- ① 特許出願 2008-312254，ガスセンサー，笠間泰彦，表 研次，横尾邦義，久保園芳博，岡本秀毅，川崎菜穂子（出願年月日 2008年7月10日，国内，権利者：（株）イデアルスター岡山大学）
- ② 特許出願 2008-326231，ピセン化合物の製造方法およびピセン化合物の結晶体，岡本秀毅，久保園芳博，山路 稔，郷田 慎（出願年月日 2008年12月22日，国内，権利者：岡山大学，（株）NARD 研究所，群馬大学）
- ③ 特許出願 2009-75004，有機物超伝導体およびその製造方法，保園芳博，神戸高志，岡本秀毅，池田 直（出願年月日 2009年3月25日，国内，権利者：岡山大学）

○取得状況（計0件）

該当なし

〔その他〕

岡山県エキスパート活用事業講師「酸塩基指示薬の仕組みとはたらき」，平成20年7月16日，岡山県立玉島高等学校（倉敷）

6. 研究組織

(1) 研究代表者

岡本 秀毅 (OKAMOTO HIDEKI)

岡山大学・大学院自然科学研究科・准教授

研究者番号：30204043

(3) 連携研究者

該当なし