

令和 4 年 6 月 5 日現在

機関番号：11501

研究種目：若手研究

研究期間：2020～2021

課題番号：20K15331

研究課題名（和文）ターンオン型のフッ素センサーに向けたビスマス含有 共役高分子の創出

研究課題名（英文）Development of bismuth-containing pi-conjugated polymers toward turn-on type fluoride sensors

研究代表者

松村 吉将 (Matsumura, Yoshimasa)

山形大学・大学院理工学研究科・助教

研究者番号：30791818

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,300,000円

研究成果の概要（和文）：ビスマス-ジチオカルボキシレート構造を有するポリマーの開発および、turn-on型フッ化物イオンセンサーへの応用を検討した。例えば、フルオレン誘導体から調整したジグニャール試薬をモノマーとして用い、これに二硫化炭素とジクロロフェニルビスマチンを反応させる方法でポリマーを合成した。得られたポリマーは蛍光発光性を有していなかったが、フッ化物イオン源としてテトラブチルアンモニウムフルオリドを添加することで、蛍光性の化合物へと変化し、この時の傾向量子収率は0.20であった。すなわち、顕著なturn-on型フッ化物イオンセンサーとしての性質を示すことを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

ビスマス-炭素結合が不安定であるため、有機材料としての応用が限定されていたビスマスを用いた機能性材料を創出することができた。本分子設計手法により、安定に有機ビスマスを活用できることが明らかになった。また、フッ化物イオンの検出は、水の安全性確保にもつながる技術であるため、社会的意義が大きい。

研究成果の概要（英文）：We investigated the synthesis of novel functional polymers having bismuth-dithiocarboxylate structure and their application to turn-on type fluoride ion sensor. For example, a polymer was prepared from a monomer having fluorene unit by the reaction with carbon disulfide and dichlorophenylbismuthine. The resulting polymer did not exhibit fluorescence properties, however it was changed into a fluorescent compound by the addition of tetrabutylammonium fluoride as a fluoride ion source. The quantum yield of the fluorescent compound was 0.20. This result indicates that the resulting polymers are applicable to turn-on type fluoride ion sensor material.

研究分野：高分子化学

キーワード：ビスマス 化学センサー フッ化物イオン検出 Turn-on型センサー

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

過剰なフッ素は骨の発達阻害などを起こすため、排出基準が 8 mg/L 以下などと定められており、高感度で簡便なフッ化物の検出方法が求められる。物質を手軽に高感度で検出する材料の一つとして、 π 共役高分子を化学センサーとして用いる方法が知られている。 π 共役高分子は、 π 電子が高分子主鎖に沿って共役しているため、特異な導電性や発光特性などを示す。これらは、特定のゲスト分子との相互作用がある場合、色や発光挙動が変調するので分子の存在を検出できる。例えば、ルイス酸である有機ホウ素を含有した π 共役高分子は良好な発光特性を示すが、ルイス塩基であるフッ化物イオンを加えると消光するため、turn-off 型のフッ化物イオンセンサーとしての活用が多数報告されている。一方で、より高感度な検出が期待できる turn-on 型センサーの開発は限定的である。

本研究の有機系ビスマスは、アミン、ホスフィンなどと同じ第 15 族元素であるにもかかわらず、ルイス酸性を示すことが知られている。そのため、ホウ素系ポリマーと同様にフッ化物イオンとの相互作用が期待でき、化学センサーへ応用できると考えた。しかし、有機系ビスマスは C-Bi 結合が弱いために、不安定な物が多く、ポリマーの合成例は限定されている。申請者は、無機物とも有機物とも親和性がある硫黄を介したビスマスイチチオカルボキシレート構造を有するポリマーを予備的に合成した。このポリマーは蛍光発光を示す材料ではなかったが、フッ化物イオンを添加することで蛍光性へと変化したため、turn-on 型のフッ化物イオンセンサーとしての性質をもつことがわかっている。そのため、安定な有機ビスマスポリマーの合成を検討することで、高感度なフッ化物イオンセンサーを開発できると着想した。

2. 研究の目的

本研究の目的は、ビスマスを π 電子系と安定に複合する手法を確立し、turn-on 型の蛍光フッ素センサーを開発することである。ルイス酸であるビスマスを π 電子系に付与できれば、アクセプター型センシングの発現が予想される。すなわち、ルイス塩基であるフッ化物イオンの添加によって、光・電子特性が変化するポリマーの設計に適している。そこで、安定なビスマス含有ポリマーの合成とセンサーへの応用を行う。加えて、ビスマス含有ポリマーが turn-on 型のセンサーとして機能するメカニズムの解明も行う。

3. 研究の方法

比較的安定な有機系ビスマス構造として、ビスマスイチチオカルボキシレート錯体と芳香族ビスムチンに着目し、これらの構造をビルディングブロックとしたポリマーの合成を実施した。得られたポリマーにフッ化物イオン源としてテトラブチルアンモニウムフルオリドを添加し、蛍光発光性や色の変化を評価した。

4. 研究成果

4-1 ビスマス含有ポリマーの合成

比較的安定なビスマスイチチオカルボキシレート錯体構造、および芳香族ビスムチン構造を有するポリマーの合成を検討した。

例えば、ジブロモフルオレン誘導体から調整したジグリニャール試薬に二硫化炭素とジクロロフェニルビスムチンを反応させる方法で重合を行った (図 1)。その結果、目的のビスマスイチチオカルボキシレート構造を有するポリマーが得られた。得られたポリマーは、大気下においても十分に安定であることがわかった。

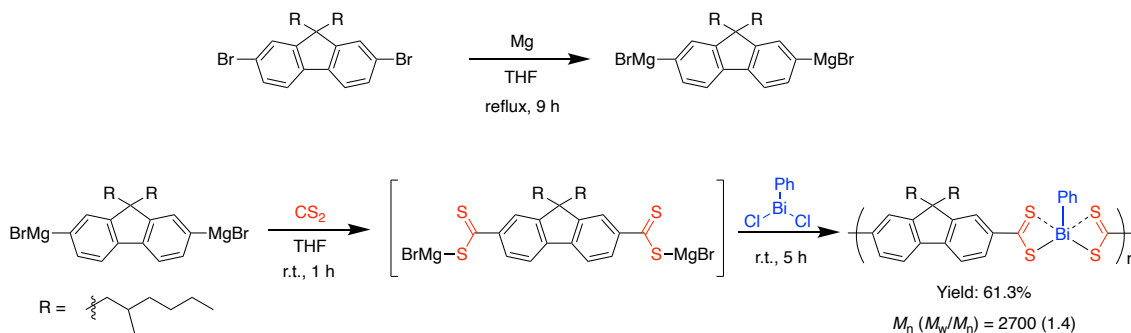


図 1. ビスマスイチチオカルボキシレート構造を有するポリマーの合成

一方、グリニャール試薬とジクロロフェニルビスムチンのみからの重合も検討したが、生成物が安定性に乏しく、単離生成に至っていない (図 2)。このことから、上述の硫黄を用いる分子設

計が有効であることがわかった。

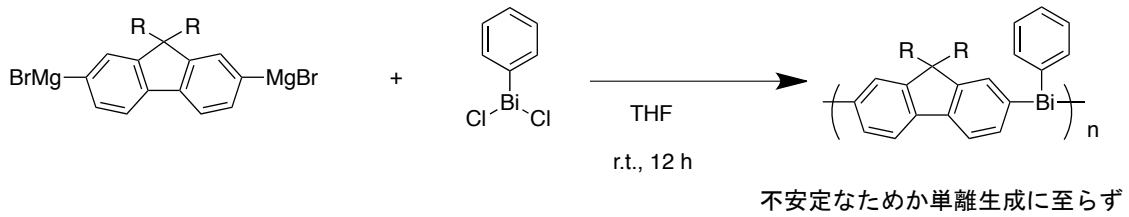


図 2. 硫黄を含まないポリマーの合成

4-2 ビスマス含有ポリマーを用いるフッ化物イオン検出

合成したビスマス含有ポリマーの 1,4-ジオキサン溶液に、フッ化物イオン源として TBAF を加えた際の、蛍光発光特性の変化を検討した。例えば、ポリマーに対して 10 当量の TBAF を加えた場合の結果を以下の図 3 に示す。TBAF 添加前は全く発光しなかったが、TBAF 添加後は良好な蛍光発光を観測することができた。すなわち、本ポリマーは turn-on 型のフッ化物検出性を有している。

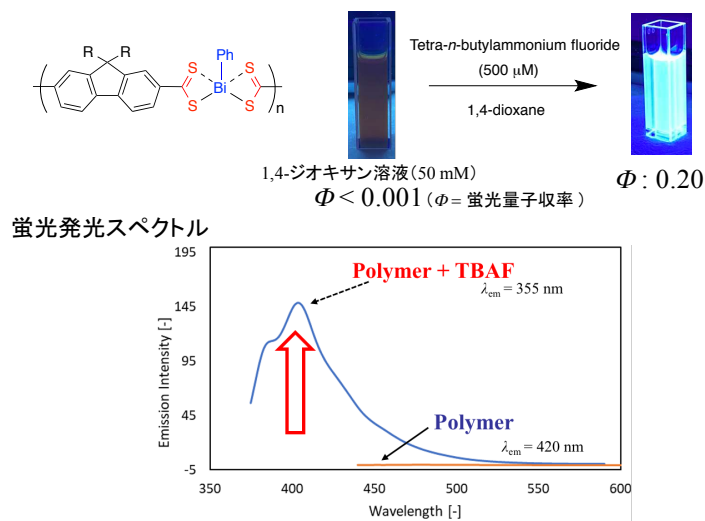


図 3. TBAF を加える前後での蛍光発光 (PL) スペクトルの変化

次に、蛍光発光性を示すために必要な TBAF の当量を調査した。ポリマーに対して 10 当量、1 当量、0.1 当量の TBAF をそれぞれ添加したところ、0.1 当量ではほとんど発光しないが、1 当量では優位な発光が観測された (図 4)。そのため、微量のフッ化物イオンであっても検出が可能である。

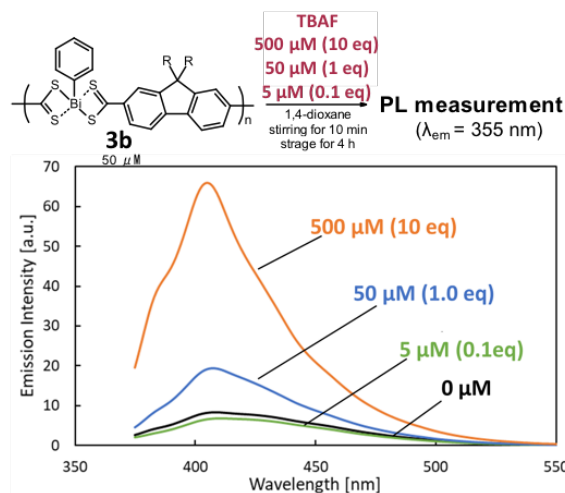


図 4. 各種濃度の TBAF を加えた際の PL スペクトル変化

また、イオン選択性の評価として、フッ化物以外のハロゲン化物イオンの添加も実施した。その結果、塩化物イオンを加えても明瞭な発光が観測されたが、最も発光強度が高い物はフッ化物を加えた時のものであった (図5)。よって、イオン選択性を有していることがわかった。

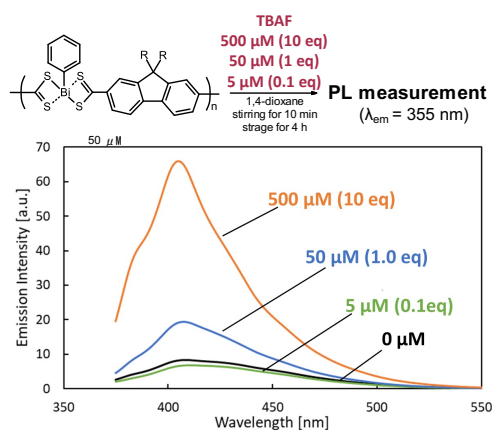


図5. 各種ハロゲン化物イオンを添加した際の PL スペクトル変化

また、飲料水中のフッ化物イオン濃度は 0.8 mg/L 以下と定められている。そこで、0.8 mg/L の微量な TBAF を検出することができるのか、検討した (図6)。その結果、目視ではやや認識しにくいものの、十分に蛍光発光性を示すことがわかった。

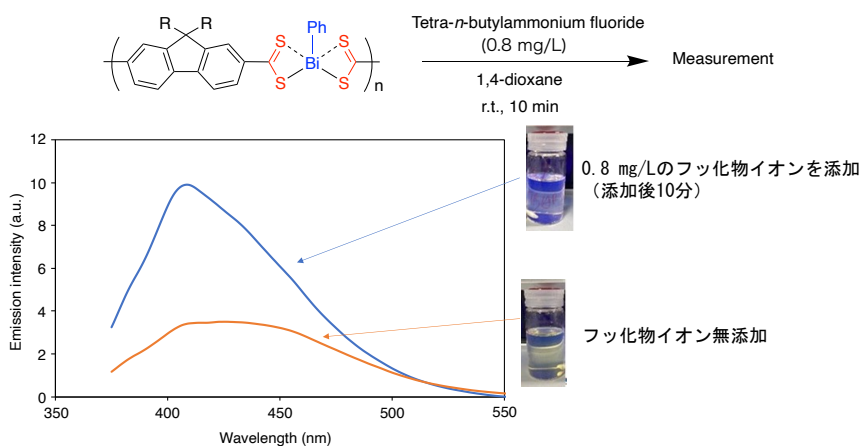


図6. 微量のフッ化物イオンを添加した際の PL スペクトル変化

4-3 turn-on 型の蛍光発光メカニズムの解明

フッ化物イオンを添加することで発光性に变化するメカニズムを解明するために、蛍光発光する成分の分析を行なった。TBAF を加えると、蛍光発光性の有機溶剤可溶部と不溶な白色沈殿に別れることがわかった。そこで、これら 2 成分をエネルギー分散型 X 線分光法 (EDX) によってそれぞれ元素分析したところ、ビスマスは白色沈殿にのみ含まれていることがわかった (図7)。この結果から、ポリマーはフッ素によって分解され、フルオレン構造由来の蛍光発光性有機成分と、ビスマスを含む無機成分に分かれたと考えられる。これにより、蛍光発光性を示すことが明らかになった。

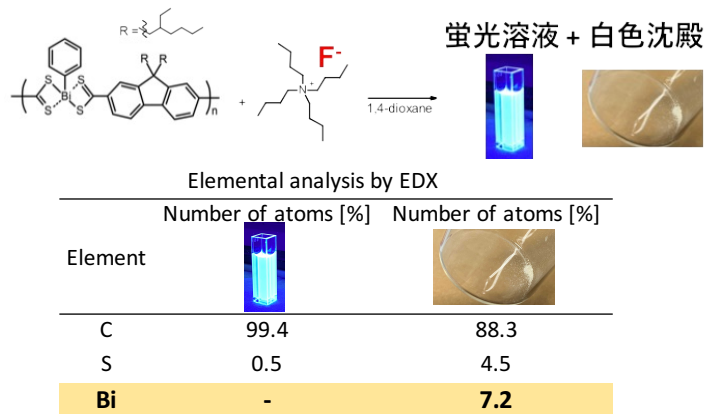


図7. フッ化物イオン添加後のポリマーのEDXによる元素分析結果

4-4 結言

以上のように、turn-on型のフッ化物イオンセンサーとして活用できるビスマス含有ポリマーを開発した。得られたポリマーは、期待通りに微量なフッ化物イオンでも検出できたことから、高感度の化学センサーとして期待できる。また、安定な有機系ビスマスポリマーを合成するためには硫黄を介した構造が有効であるという知見も明らかになった。今後、本研究をさらに発展させることで、高感度のイオンセンサーの開発だけでなく、ビスマスを活用する様々な機能性ポリマーへの展開も期待される。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計3件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 薄井 直樹, 松村 吉将, 落合 文吾
2. 発表標題 ビスマス-ジチオカルボキシレート錯体構造を含有するポリマーの合成と turn-on型フッ素センサーへの応用
3. 学会等名 第69回高分子年次大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 薄井 直樹, 松村 吉将, 落合 文吾
2. 発表標題 ビスマス-ジチオカルボキシレート構造を含有するポリマーの合成・光学特性およびturn-on型フッ素センサーへの応用
3. 学会等名 第69回高分子討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 松村 吉将
2. 発表標題 フッ化物の簡易検出を可能にするビスマス含有ポリマーの開発
3. 学会等名 山形大学 新技術説明会
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究協力者	落合 文吾 (Ochiai Bungo) (20361272)	山形大学・大学院理工学研究科・教授 (11501)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------