

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年5月18日現在

機関番号：10101

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2009～2011

課題番号：21350058

研究課題名（和文）

色彩可変ポリマーを利用した超高感度アニオンセンサーの開発

研究課題名（英文）

Development of Highly Efficient Anion Sensor Using Color Variable Polymer

研究代表者

覚知 豊次 (KAKUCHI TOYOJI)

北海道大学・大学院工学研究院・教授

研究者番号：80113538

研究成果の概要（和文）：環境保全などにとって大変重要なアニオン分析に関して、新たな迅速分析法を確立するために、 $\pi$ 共役ポリマーを活用した新規アニオンセンサーの開発を検討した。本研究により、アニオンの存在下、その色調や蛍光を劇的に変化させる $\pi$ 共役ポリマーの合成に成功した。また、ポリマー構造を調節することで、アニオンセンシングにおける感度や選択性が調節できることを明らかにした。

研究成果の概要（英文）： Development of novel anion sensor consisting of  $\pi$ -conjugated polymer was investigated in this research in order to provide an innovative methodology for simple and quick detection of anions. We achieved to fabricate various  $\pi$ -conjugated polymers that can show colorimetric and fluorescent changes upon the addition of anions. The sensitivity and selectivity in the anion detection was clarified to be tunable with the molecular design.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
21年度	9,200,000	2,760,000	11,960,000
22年度	2,900,000	870,000	3,770,000
23年度	2,900,000	870,000	3,770,000
年度			
年度			
総計	15,000,000	4,500,000	19,500,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・高分子化学

キーワード：アニオンセンサー、 $\pi$ 共役系ポリマー、ポリアセチレン、比色分析、ホスト・ゲスト相互作用、超分子化学

## 1. 研究開始当初の背景

双性アミノ酸、ポリヌクレオチド、リン酸脂質などに代表されるアニオン種は、生体内において様々な生理活性を示すことが知られている。たとえば、主鎖に負電荷を有している DNA は、生物の遺伝情報を伝達するために欠くことの出来ない物質であり、その検出に多くの努力が払われている。また、フッ化物イオンに代表されるハロゲンアニオン

は環境測定にとって、重要な分析対象である。さらに、水環境中へのリン酸イオンや硝酸イオンの流出は深刻な環境汚染をもたらすことから、これらのモニタリングが不可欠である。このように、アニオン種の選択的検出システムは幅広い領域で大変重要視されている。

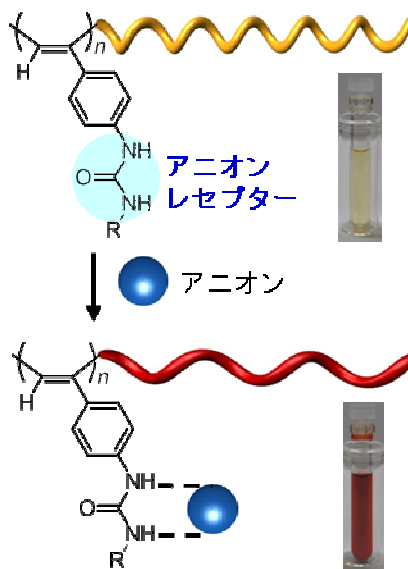
アニオン分析の既存技術としてはイオンクロマトグラフィーを用いた機器分析法な

どが知られているが、煩雑な操作や専用の分析装置が必要であり、分析時間やコストなどに問題を抱えている。アニオン分析が今後もさらに重要視されることは明白であり、任意の場所で迅速かつ簡便にアニオン分析を実現する革新的手法の開発が急務である。

以上のような背景を基に、近年アニオンの存在を瞬時に色調変化として出力可能なセンサーの開発が検討されている。このようなセンサー材料を開発することができれば、「現地で目視により迅速かつ簡便にアニオンを分析する」ことが可能となり、アニオン分析に劇的な技術革新をもたらす。例えば、Fabrizziらはジフェニルチオウレア誘導体がアニオン種を捕捉することで、その溶液の色が劇的に変化することを見いだしている。さらに、Gunnlaugssonらは光誘起電子移動を巧みに利用したアニオンセンサーの開発に成功している。このように、課題の重要性から類似の検討は少なくないが、感度や選択性に課題を抱えており、実際の使用に適用できるものは未だ開発されていない。

## 2. 研究の目的

このような背景のもと、本研究ではアニオン種の比色および蛍光分析に適用可能なポリマーベースの超高感度アニオンセンサーを開発する(図1)。



### π共役高分子センサーの利点

- ・高いアニオン結合能
- ・情報の増幅
- ・高い材料加工特性

アニオンの簡便かつ  
高感度なセンシング

図1. 本研究の概念図。π共役ポリマーの色

調や蛍光変化を利用し、目視で簡便にアニオンを検出可能なセンサーを開発する。

これまでポリマーベースのアニオンセンサーはほとんど知られていないが、ポリマーを基盤とすることで多数のレセプター部位を側鎖に配列することが可能であり、より高いアニオン結合能が実現できる。さらに、主鎖骨格としてπ共役ポリマーを採用することで、協同効果に由来する情報の増幅が期待できる。さらに、材料的要求を容易に満たすことが可能なポリマーを基盤としているため、実際のセンサー材料への応用に関しても利点がある。

## 3. 研究の方法

本研究では、π共役ポリマーの色調および蛍光変化を基盤とした簡便かつ高感度なアニオンセンサーを開発する。具体的には、アニオンレセプター部位を導入したπ共役ポリマーを合成する。さらに、得られたポリマーのアニオンセンシング能を、紫外可視吸収スペクトル(UV-Vis)測定や、円二色性(CD)測定、蛍光測定により詳細に評価する。この際、特に感度やアニオン選択性に焦点を合わせ、得られた研究成果を基に再度分子設計し、センサーポリマーの最適化を行う。これら一連の検討を通して、アニオンに対して色調や蛍光を変化させることが可能なπ共役ポリマーが迅速かつ簡便なアニオン分析用のセンサーとして適用できることを実験的に証明する。

## 4. 研究成果

### ①比色検出用センサー

アニオンの比色検出用センサーとしては、特にポリ(フェニルアセチレン)に着目した。レセプターとしてウレア基や、アミド基、スルホンアミド基、β-ヒドロキシアミド基などを導入した様々なポリ(フェニルアセチレン)を合成し、比色アニオン検出能を詳細に評価した。これらのポリマーは、その化学構造に依存したアニオン検出能を示した。ここでは一例として、L-リシン由来第二世代デンドロンを側鎖に導入したポリ(フェニルアセチレン)(Poly-1)のサイズ選択的なアニオン認識能について記述する。

目的とするPoly-1は、ロジウム触媒を用いた立体選択的重合により合成した(図2)。Poly-1のアニオン認識能を評価するため、THF中で紫外可視吸光(UV-vis)および円二色性(CD)測定を行った。Poly-1のみの溶液はほぼ無色であるのに対し、フッ化物イオンや、酢酸イオン、塩化物イオンを加えた場合、その色調は赤色へと瞬時に変化した。CDスペクトルなどから、この溶液の色調変化はアニオンとウレア基との相互作用によるポリマー主鎖構造の変化に由来することが明ら

かとなった。一方、アジ化物イオン、臭化物イオン、硝酸イオンおよび過塩素酸イオンを添加した場合、明瞭な色調変化は観察されなかった。アニオン検出において、このような選択性はこれまで知られていないものであった。そこで様々な検討を行ったところ、このアニオン選択性はアニオンのサイズに起因していることが明らかとなった。これはかさ高い第二世代デンドロンの立体障害によりアニオンとウレア基との相互作用が阻害されることに基づくと考えられる。

以上の結果より、側鎖構造を調節することで、簡便に任意のアニオン選択性を付与できることが明らかとなった。これは、高感度かつ高選択的アニオンセンサーの開発に繋がる非常に有用な知見である。

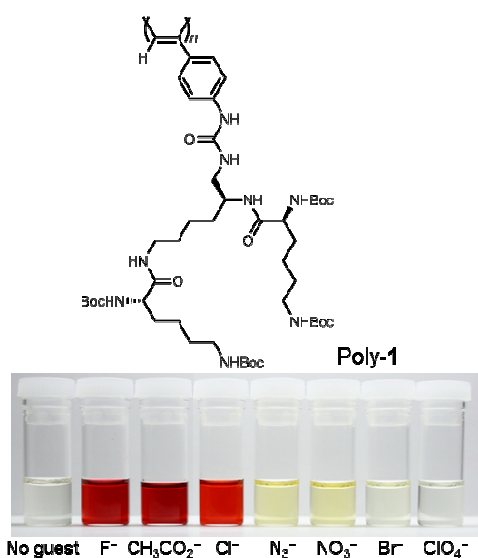


図2. L-リシン由来第二世代デンドロンを側鎖に導入したポリ(フェニルアセチレン)のサイズ選択的なアニオン検出。

## ② 蛍光センサー

近年、化学センサー材料として優れた蛍光特性を有する $\pi$ 共役系ポリマーが注目されている。 $\pi$ 共役系ポリマーの蛍光特性の変化を利用したセンサーは高い検出感度を有するため、バイオセンサーやカチオンセンサーなど様々なセンサー材料として盛んに研究されている。しかし、これをアニオンセンサーに応用した例はあまり報告されておらず、 $\pi$ 共役系ポリマーの蛍光特性を用いたアニオン検出を詳細に検討することは非常に意義深い。そこで、本研究では $\pi$ 共役系ポリマーであるポリ(*m*-フェニレンブタジイニレン)にアニオンレセプターであるウレア基を導入することにより、蛍光特性の変化によってアニオン種を検出可能な新規アニオンセンサー材料の開発を行った(図3)。大変興味深いことに、このポリマーは近年関心が集

まっている蛍光 Turn-On 型の機構でアニオンを検出することがわかった。

目的とするウレア基を有するポリ(*m*-フェニレンブタジイニレン)(Poly-2)は、銅(I)触媒を用いた酸化カップリング重合により合成した。Poly-2 はそれ自体、明瞭な蛍光を示さなかった(図3)。しかし、様々なアニオンを加えることにより、Poly-2 は非常に強い蛍光を示した。このような蛍光 Turn-On 型の機構に基づくアニオンセンサーの報告例はほとんどない。蛍光 Turn-On 型機構は、目視でも容易に識別できることから、実際のセンサー材料へ応用した場合、大変有用である。

この蛍光 Turn-On 型のアニオン検出の機構を解明するために、動的光散乱や蛍光寿命測定などを行った。その結果、Poly-2 自身は溶液中で会合体を形成しているが、アニオンの添加によりこの会合体が崩壊することがわかった。この崩壊により、会合体形成に基づき自己消光していた Poly-2 本来の蛍光が回復するため、蛍光 Turn-On 型の応答を示すことが示唆された。

また、アニオン添加後の蛍光強度は、アニオン種の塩基性度が高いほど強く観測された。これは、塩基性度の高いアニオンほどウレア基と強く相互作用するためだと考えられる。従って、Poly-2 は塩基性度の高いアニオン種をより鋭敏に検出可能であることが示唆された。

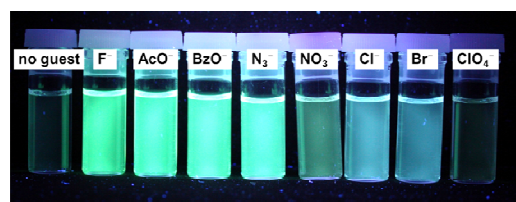
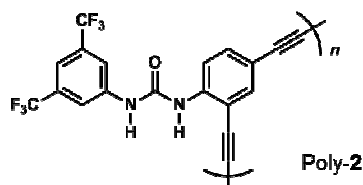


図3. ウレア基を有するポリ(*m*-フェニレンブタジイニレン)の蛍光 Turn-On 型アニオン検出。

以上のように、様々な分子設計を施した $\pi$ 共役系ポリマーを合成し、アニオンに対して色調もしくは蛍光の変化を示すことを明らかにした。言い換えれば、これらのポリマーを利用することで、色調もしくは蛍光変化からアニオンを簡便に検出可能であることを意味している。従って、本研究の目的である「迅速かつ簡便なアニオン検出に適用可能な高分子センサー」の開発に成功したと言える。また、本研究を通して、ポリマーの化学構造

とアニオン検出能の関係性を把握することができた。これらの知見は、実際のアニオンセンサーの開発にとっても非常に有用である。今後も本研究を継続し、アニオンセンサー材料への応用を図る。

#### 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計9件)

- ① Sakai, R.; Nagai, A.; Tago, Y.; Sato, S.; Nishimura, Y.; Arai, T.; Satoh, T.; Kakuchi, T. "Fluorescence Turn-On Sensing of Anions Based on Disassembly Process of Urea-Functionalized Poly(phenylene-butadiynylene) Aggregates". *Macromolecules*, in press.
- ② Sakai, R.; Sakai, N.; Satoh, T.; Li, W.; Zhang, A.; Kakuchi, T. "Strict Size Specificity in Colorimetric Anion Detection Based on Poly(phenylacetylene) Receptor Bearing Second Generation Lysine Dendrons". *Macromolecules*, 44(11), 4249-4257 (2011). 査読有
- ③ Zhang, C.; Shen, X.; Sakai, R.; Gottschaldt, M.; Schubert, U. S.; Hirohara, S.; Tanihara, M.; Yano, S.; Obata, M.; Xiao, N.; Satoh, T.; Kakuchi, T. "Syntheses of 3-arm and 4-arm star-branched polystyrene Ru(II) complexes by the click-to-chelate approach". *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, 49(3), 746-753 (2011). 査読有
- ④ Kakuchi, R.; Shimada, R.; Tago, Y.; Sakai, R.; Satoh, T.; Kakuchi, T. "Pendant structure governed anion sensing property for sulfonamide-functionalized poly(phenylacetylene)s bearing various  $\alpha$ -amino acids". *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, 48(8), 1683-1689 (2010). 査読有
- ⑤ Sakai, R.; Yonekawa, T.; Otsuka, I.; Kakuchi, R.; Satoh, T.; Kakuchi, T. "Host-guest complexation-triggered chiroptical change of poly(phenylacetylene)s bearing binaphthocrown ether moieties on the main chain". *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, 48(5), 1197-1206 (2010). 査読有
- ⑥ Sakai, R.; Okade, S.; Barasa, E. B.; Kakuchi, R.; Ziabka, M.; Umeda, S.; Tsuda, K.; Satoh, T.; Kakuchi, T. "Efficient Colorimetric Anion Detection Based on Positive Allosteric System of Urea-Functionalized Poly(phenylacetylene) Receptor". *Macromolecules*, 43(18), 7406-7411 (2010). 査読有
- ⑦ Kakuchi, R.; Kodama, T.; Shimada, R.; Tago, Y.; Sakai, R.; Satoh, T.; Kakuchi, T. "Optical and Chiroptical Output of Anion Recognition Event Using Clustered Sulfonamide Groups Organized on

*Poly(phenylacetylene) Backbone*" *Macromolecules*, 42(12), 3892-3897 (2009). 査読有

- ⑧ Kakuchi, R.; Tago, Y.; Sakai, R.; Satoh, T.; Kakuchi, T. "Effect of the Pendant Structure on Anion Signaling Property of Poly(phenylacetylene)s Conjugated to  $\alpha$ -Amino Acids through Urea Groups". *Macromolecules*, 42(13), 4430-4435 (2009). 査読有
- ⑨ Kakuchi, R.; Chiba, K.; Fuchise, K.; Sakai, R.; Satoh, T.; Kakuchi, T. "Strong Brønsted Acid as a Highly Efficient Promoter for Group Transfer Polymerization of Methyl Methacrylate". *Macromolecules*, 42(22), 8747-8750 (2009). 査読有

〔学会発表〕(計9件)

- ① R. Sakai, A. Nagai, Y. Tago, S. Sato, T. Satoh, T., Kakuchi, "Synthesis of urea-functionalized poly(phenylene-butadiynylene) as a turn-on fluorescent probe for anion sensing" 243rd ACS National Meeting & Exposition, San Diego, CA, USA (2012).
- ② N. Sakai, R. Sakai, T. Satoh, T. Kakuchi, "Colorimetric anion detection by urea-functionalized poly(phenylacetylene) s bearing L-amino acids as a pendants" 243rd ACS National Meeting & Exposition, San Diego, CA, USA (2012).
- ③ Sakai, Naoya; Sakai, Ryosuke; Satoh, Toshifumi; Zhang, Afang; Kakuchi, Toyoji, "Chirality sensing towards amino acid using poly(phenylacetylene) conjugated with L-lysine through urea linkage" 241st ACS National Meeting & Exposition, Anaheim, CA, USA (2011).
- ④ 田口主、堺井亮介、佐藤敏文、覚知豊次 「アミド基を側鎖に導入したポリ(フェニルアセチレン)によるキラルカルボン酸塩の検出」 第45回(2010年度)高分子学会北海道支部研究発表会 札幌(2011)
- ⑤ 島田遼太郎、堺井亮介、佐藤敏文、覚知豊次 「ウレア基を有するポリ(p-フェニレン)を用いたアニオン応答性蛍光プローブの開発」 化学系学協会北海道支部 2011年冬季研究発表会 札幌(2011)
- ⑥ 岡出翔太・小玉達郎・多胡泰之・覚知亮平・堺井亮介・佐藤敏文・覚知豊次 「ウレア基を側鎖に有するポリ(フェニルアセチレン)の光学活性カルボン酸塩によるらせん誘起」 第58回高分子討論会 熊本(2010)
- ⑦ 酒井直哉・伊原良介・堺井亮介・佐藤敏

文・覚知豊次 「リシン由来デンドロンを側鎖に有するポリ(フェニルアセチレン)の合成とアニオン認識能」 第44回高分子学会北海道支部研究発表会 札幌 (2010)

⑧ 寺田絵里加・多胡泰之・堺井亮介・佐藤敏文・覚知豊次 「アミノ酸由来アミド基を側鎖に有するポリ(フェニルアセチレン)のアニオン認識能」 第44回高分子学会北海道支部研究発表会 札幌 (2010)

⑨ 柴崎拓也・島田遼太郎・多胡泰之・堺井亮介・佐藤敏文・覚知豊次 「Boc-アミノ酸を有するポリ(フェニルアセチレン)の合成とアニオン比色検出能」 第44回高分子学会北海道支部研究発表会 札幌 (2010)

[図書] (計0件)

[産業財産権]

○出願状況 (計0件)

○取得状況 (計0件)

[その他]

ホームページ

<http://poly-bm.eng.hokudai.ac.jp/index.html>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

覚知 豊次 (KAKUCHI TOYOJI)

北海道大学・大学院工学研究院・教授

研究者番号：80113538

### (2) 研究分担者

佐藤 敏文 (SATO TOSHIFUMI)

北海道大学・大学院工学研究院・准教授

研究者番号：80291235