

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 4 年 5 月 10 日現在

機関番号：15401

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2019～2021

課題番号：19H02754

研究課題名(和文)水分検出用蛍光性センサーの開発と機能性色素材料化

研究課題名(英文) Development of Fluorescent Sensors for Water and Their Functional Dye Material Characteristics

研究代表者

大山 陽介 (Ooyama, Yousuke)

広島大学・先進理工系科学研究科(工)・教授

研究者番号：60403581

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,500,000円

研究成果の概要(和文)：水分子を認識し、蛍光発光により応答する“蛍光性水センサー”を開発することができれば、迅速、高感度かつオンラインでのリアルタイム測定や目視による可視化(蛍光発光による画像化)も可能な水分検出・定量・可視化蛍光分析法の確立を図れるものと期待できる。本研究では、試料中および試料表面の微量～高水分を検出・定量化かつ可視化できる蛍光性水センサーの分子設計・開発および水分に対する蛍光センシング特性の解明に成功した。さらに、蛍光性水センサーを種々のポリマーにドーブした蛍光性ポリマー材料の作製と水蒸気や水滴に対する光応答性を追究し、飛沫を検出し目視により確認できる機能性色素材料の創製を提案することができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究で開発した蛍光性水センサーの学術的意義は、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検出法という新しい方法論(JISやISOなどの国家・国際規格化)を提供し、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(概念)を世界に先駆けて具現化するところにある。さらに、本研究の社会的意義は、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、蛍光性水センサーをポリマー化あるいは分散(固定化)させたフィルム(基板)等を作製し、Society 5.0やSDGsに資する機能性色素材料群に発展(土木・建築・医療・医薬・衛生材料として社会実装)させるところにある。

研究成果の概要(英文)：Development of fluorescence sensing methods for detection and quantification of water in samples has received considerable attention from the viewpoint of fundamental studies, and is eagerly anticipated in industry because of their potential applications to environmental and quality control monitoring systems. If we can develop organic fluorescent sensors for water, the fluorescence spectroscopic technique utilizing the fluorescent sensors allows the visualization as well as detection and quantification of water content in samples using a highly sensitive and quick flow analysis based on the changes in wavelength, intensity and lifetime of photoluminescence depending on the water content. In this work, we have developed fluorescent sensors for detection, quantification and visualization of water content in solvents, and polymer films doped with fluorescent sensors for water as one of the most promising and convenient functional materials for visualizing moisture and water droplets.

研究分野：機能性色素化学

キーワード：蛍光性水センサー 水 光誘起電子移動 分子内電荷移動 蛍光共鳴エネルギー移動 蛍光性水センサーフィルム

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

1. 研究開始当初の背景

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。すなわち本研究課題の核心をなす学術的問いは、水分を検出・定量・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)の創成を図るところにある。

2. 研究の目的

本研究では、蛍光性色素の光誘起電子移動(Photo-induced Electron Transfer: PET)特性、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)特性を利用した蛍光性水センサーを創製する。すなわち、本研究の目的と学術的独自性と創造性は、蛍光性色素のPET、FRETおよびICT特性による水分検出メカニズムを解明し、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微量水分から高水分量を可視化するエポックメイキングな蛍光分析法(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)するところにある。さらに、本蛍光性水センサー開発の意義と価値は、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、蛍光性水センサーをポリマー化あるいは分散(固定化)させたフィルム(基板)等を作製し、Society 5.0 やSDGsに資する機能性色素材料群に発展(土木・農業・建築・医療・医薬・衛生材料として社会実装)させるところにある。

3. 研究の方法

本研究を遂行するために、**1)** 1波長励起(1Ex)・1波長発光(1Em)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)、**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(蛍光性水センサーの機能性材料化)を遂行する。

4. 研究成果

(1) PET型蛍光性水センサー

PET型蛍光性水センサーとして、“アントラセン蛍光発光母体-メチレン基-アミノ基-シアノフェニルボロン酸エステル型構造”の**OF-2**を分子設計・合成した(図1a)。有機溶媒として、低極性の1,4-ジオキサンとテトラヒドロフラン(THF)、および高極性のアセトニトリルおよびエタノールを用いて、**OF-2**溶液中の水分量増加にともなう光吸収および蛍光スペクトル変化を追跡した。使用したすべての溶媒に対して、水分量の増加にともなう光吸収スペクトルはほとんど変化しないが、蛍光強度は増大した。そこで、約1.0wt%以下の水分量に対して最大蛍光強度(λ_{max}^{em} =約415nm)をプロットした図の直線の傾き(m_s =330-390)とブランクの標準偏差(σ)から、**OF-2**の各種溶媒中における水分量の検出限界(DL=3.3 σ /m_s)を算出した結果、1,4-ジオキサンでは0.01wt%、THFでは0.008wt%、アセトニトリルでは0.009wt%、エタノールでは0.009wt%であり、使用したすべての溶媒において水分に対する良好なDL値を示した。以上の結果に基づいて、“アントラセン-メチレン基-アミノ基-フェニルボロン酸エステル型構造”に基づいたPET型蛍光性水センサーの水分検出のメカニズムについて考察を行った。図1aに示したように、無蛍光性の(PET活性な)**OF-2**の溶液中に水を添加すると、**OF-2**への水分子の付加が起こることでボロネートアニオンとアンモニウムカチオン間の静電的相互作用が形成され、結果として蛍光性の(PET不活性な)イオン構造**OF-2a**が安定化されていると考えられる。さらに、長波長領域に光吸収および蛍光発光特性を有するPET型蛍光性水センサーの開発を目指して、蛍光母体としてBODIPY骨格を用いた**MH-1**を分子設計・合成し、水分に対する蛍光センシングメカニズムを調査した(図1b)。興味深いことに、1,4-ジオキサン中では水分量の増加にともなう蛍光強度は減少するが、アセトニトリル中では、蛍光強度が著しく増大した。蛍光量子収率(Φ_f)と水分量のプロットから、1,4-ジオキサンおよびアセトニトリルともに水分濃度が増加すると、 Φ_f =20-30%に収束した。すなわち、低極性溶媒中では分子内のB-N相互作用が強く働くことでPETが抑制されて強い蛍光発光性を示すが(**MH-1(BN)**)、高極性溶媒中では溶媒和によりB-N相互作用が抑制された結果、PET活性となり、蛍光発光性を示さない。水分濃度が上昇すると、どちらも水和された**MH-1(H₂O)**を形成するため、溶媒に依存せず、同程度の Φ_f に収束したものと考えられる。本研究から、蛍光増大システムに基づいたPET型蛍光性水センサーは、微量水分を検出・定量・可視化できる蛍光分析法の確立に資する有望な蛍光性水センサーであることを実証した。

(2) PET-FRET型蛍光性水センサー

PET-FRET型蛍光性水センサーとして、エネルギードナー(ED)蛍光発光母体としてのアントラセンとエネルギーアクセプター(EA)蛍光発光母体としてのBODIPYをリンカーにより結合した**DJ-1**と**DJ-2**を分子設計・合成した(図2a,b)。アセトニトリル中において**DJ-1**は、300-400nm付近にアントラセン骨格に由来する光吸収帯(吸収極大波長： λ_{max}^{abs} =367nm、モル吸光係数： ϵ_{max} =14200M⁻¹cm⁻¹)、および420-520

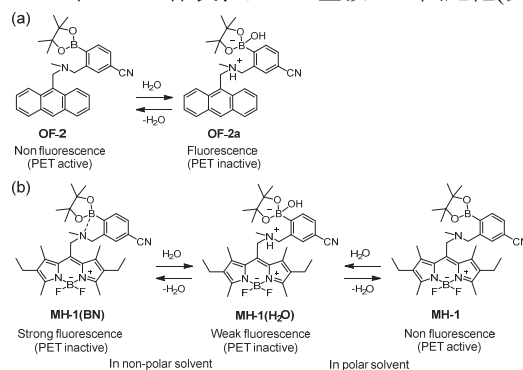


図1. PET型蛍光性水センサー(a)OF-2と(c)MH-1の水分子付加前のPET活性(無蛍光性)状態と水分子付加後のPET不活性(蛍光性)状態

nm 付近にBODIPY骨格に由来する吸収帯($\lambda_{\max}^{\text{abs}}=498 \text{ nm}$, $\epsilon_{\max}=72200 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)を示した。対応する蛍光スペクトルにおいて、**DJ-1** は、アントラセン骨格($\lambda^{\text{ex}}=367 \text{ nm}$)あるいはBODIPY骨格($\lambda^{\text{ex}}=472 \text{ nm}$)で光励起した場合、480–600 nmの領域に蛍光極大波長($\lambda_{\max}^{\text{em}}=508 \text{ nm}$)を有するBODIPY骨格に由来する蛍光発光帯を示した。一方、アセトニトリル中において**DJ-2** は、300–400 nm付近にアントラセン骨格に由来する光吸収帯($\lambda_{\max}^{\text{abs}}=367 \text{ nm}$, $\epsilon_{\max}=14800 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)、および430–540 nm付近にBODIPY骨格に由来する光吸収帯($\lambda_{\max}^{\text{abs}}=511 \text{ nm}$, $\epsilon_{\max}=61300 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)を示した。対応する蛍光スペクトルにおいて、**DJ-2** は、アントラセン骨格($\lambda^{\text{ex}}=367 \text{ nm}$)で光励起した場合、アントラセン骨格に由来する蛍光発光帯($\lambda_{\max}^{\text{em}}=407 \text{ nm}$)とBODIPY骨格に由来する蛍光発光帯($\lambda_{\max}^{\text{em}}=520 \text{ nm}$)を示したが、BODIPY骨格($\lambda^{\text{ex}}=486 \text{ nm}$)で光励起した場合、BODIPY骨格に由来する蛍光発光帯($\lambda_{\max}^{\text{em}}=520 \text{ nm}$)のみを示した。さらに、**DJ-1** と**DJ-2** の擬似SS値 (アントラセン骨格の $\lambda_{\max}^{\text{abs}}$ とBODIPY骨格の $\lambda_{\max}^{\text{em}}$ 間の波数(cm^{-1})の差)は、それぞれ7563 cm^{-1} と8017 cm^{-1} もの非常に大きい値を示した。そこで、有機溶媒としてアセトニトリルを用いて、**DJ-1** 溶液中の水分量増加にともなう光吸収および蛍光スペクトル変化を追跡した。

水分量の増加にともなう光吸収スペクトルにほとんど変化は見られなかった。一方、対応する蛍光スペクトルでは、アントラセン骨格で光励起($\lambda^{\text{ex}}=367 \text{ nm}$)した場合、水分量の増加にともなう480–600 nmの領域に蛍光極大波長($\lambda_{\max}^{\text{em}}=508 \text{ nm}$)を有するBODIPY骨格に由来する蛍光発光帯の強度が増大した。水分量の増加にともなう蛍光発光強度の増大は、5.0 wt%で飽和に達した。一方、BODIPY骨格で光励起($\lambda^{\text{ex}}=472 \text{ nm}$)した場合、水分量の増加にともなうBODIPY骨格に由来する蛍光発光帯の強度やスペクトル波形に変化は見られなかった。すなわち、これらの結果は、**DJ-1** 溶液の水分量の増加にともなうBODIPY骨格由来の発光帯の増強は、アントラセン骨格上のアミノメチルフェニルポロン酸部位におけるPETの効果的な抑制とEDのアントラセン骨格からEAのBODIPY骨格へのFRETの発現に起因していることを強く示唆している。一方、**DJ-2** に関して、**DJ-1** と同様に、水分量の増加にともなう光吸収スペクトルにほとんど変化は見られなかった。対応する蛍光スペクトルでは、アントラセン骨格で光励起($\lambda^{\text{ex}}=367 \text{ nm}$)した場合、水分量の増加(約40 wt%)にともなうBODIPY骨格に由来する蛍光発光帯(520 nm)の15 nmほどの長波長シフトと蛍光強度の増大を示したが、アントラセン骨格に由来する蛍光発光帯(410 nm付近)の強度やスペクトル波形に変化は見られなかった。さらに、BODIPY骨格で光励起($\lambda^{\text{ex}}=486 \text{ nm}$)した場合、水分量の増加にともなうBODIPY骨格に由来する蛍光発光帯(520 nm)の長波長シフトと蛍光強度の増大が観測された。これらの結果は、**DJ-2** 溶液の水分量の増加にともなうBODIPY骨格由来の発光帯の増強は、BODIPY骨格上のアミノメチルフェニルポロン酸部位におけるPETの抑制とEDのアントラセン骨格からEAのBODIPY骨格へのFRETの発現に起因していることを示唆している。そこで、水分量と蛍光強度の関係を明確にするために、水分量に対して最大蛍光強度(**DJ-1**: $\lambda_{\max}^{\text{em}}=508 \text{ nm}$, **DJ-2**: $\lambda_{\max}^{\text{em}}=520-535 \text{ nm}$)をプロットした。水分量の増加にともなう**DJ-1** の蛍光発光強度の増大は、5.0 wt%で飽和に達することがわかった。約1.0 wt%以下の水分量にする最大蛍光強度($\lambda_{\max}^{\text{em}}=508 \text{ nm}$)での蛍光強度のプロットは、ほぼ原点を通る直線($R^2=0.96$)であり、**DJ-1** は水分検出・定量性を有する実用的な蛍光性水センサーとして有望であることがわかった。それに対して、約1.0 wt%以下の水分量の増加にともなう**DJ-2** の蛍光発光強度はほとんど変化が見られず、40 wt%以下の水分領域において、水分量に対する蛍光強度のプロットは、良好な直線性($R^2=0.96$)を示した。直線の傾き($m_s=13$)とブランクの σ から、**DJ-1** のアセトニトリル中における水分量のDL($=3.3\sigma/m_s$)を算出した結果、0.25 wt%であった。一方、直線の傾き($m_s=0.24$)から、**DJ-2** のアセトニトリル中における水分量のDLは10 wt%以上となることがわかった。PET-FRET型蛍光性水センサーの水分センシング機能を評価するために、**DJ-1** と**DJ-2** のFRET効率 (EFRET= $1-(\tau_{DA}/\tau_D)$: τ_{DA} と τ_D は、それぞれ**DJ-1** あるいは**DJ-2** とドナー発光母体の蛍光寿命)を算出した。**DJ-1** のEFRETは約100%であるが、**DJ-2** のEFRETは49%であり、**DJ-2** に比べて**DJ-1** のFRET効率は著しく高いことがわかった。この結果は、ED蛍光発光母体とPET型EA蛍光発光母体で構成されている**DJ-2** に比べて、PET型ED蛍光発光母体とEA蛍光発光母体で構成されている**DJ-1** は、優れたPET-FRET型蛍光性水センサーとして機能することを示唆している。本研究から、開発したPET-FRET型蛍光性水センサーは、大きなストークスシフトを有しており、水分を検出することでPETの抑制にともなうFRETが増強(蛍光性が発現)することを明らかにした。

(3) PET-AIE型蛍光性水センサー
凝集誘起発光 (Aggregation-Induced Emission: AIE)とは、希薄溶液中では無発光性の色素が凝集体を形成することで発光性を示すようになる現象である。そこで、本研究代表者らは微量水分領域と高水分領域の水を検出できるPET-AIE型蛍光性水センサーとして、“アントラセン-メチレン基-アミノ基-テトラフェニルエテン(TPE)ポロン酸エステル型構造”のRN-1を分子設計・合成(図3)。有機溶媒として、低極性の1,4-ジオキサンとTHF、および高極性のアセトニトリルを用いて、RN-1溶液中の水分量増加にともなう光吸収および蛍光スペクトル変化を追跡した。例として、アセトニトリルを用いた場合の測定結果を図9a,bに示す。光吸収スペクトルに関して、水分含有量が65 wt%までは変化が見られないが、70 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。一方、対応する蛍光スペクトルでは、5.0 wt%以下の水分領域において水分量の増加にともなうアントラセン由来の蛍光発光帯(400–450 nm)が出現し、蛍光強度が増大した。さらに、75 wt%以上の高水分領域において500 nm付近にAIEに由来する蛍光発光帯が出現した。そこで、水分量と蛍光強度の関係を明確にするために、水分量に対して最大蛍光強度($\lambda_{\max}^{\text{em}}$ は約420 nmと約500 nm)をプロットした。その結果、約1.0 wt%以下の低水分領域で約420 nmの蛍光強度は急激に増大し、約5 wt%の水分領域で蛍光強度は飽和に達した。さらに興味深いことに、75 wt%以上の高水分領域において約500 nmの蛍光強度の増大が確認された。約1.0 wt%以下の水分量に対して最大蛍光強度($\lambda_{\max}^{\text{em}}=$ 約420 nm)をプロットした図の直線の傾き(m_s)は、THF(7.4)<1,4-ジオキサン(8.9)<ア

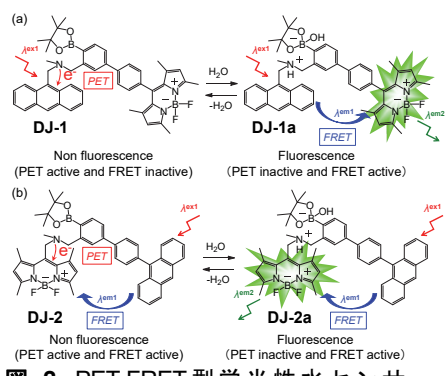


図2. PET-FRET型蛍光性水センサー (a)**DJ-1** と(b)**DJ-2** の水分子付加前のPET活性(無蛍光性)状態と水分子付加後のPET不活性(蛍光性)状態におけるFRETの関係

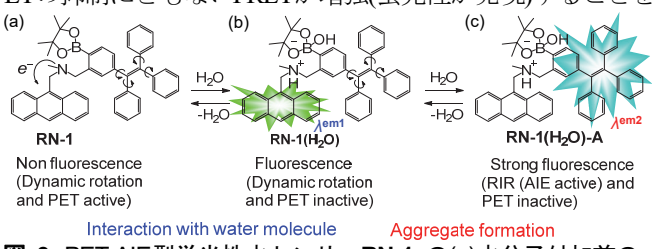


図3. PET-AIE型蛍光性水センサーRN-1の(a)水分子付加前のPET活性と回転運動状態(無蛍光性)、(b)水分子付加後のPET不活性(蛍光性)と回転運動状態および(c)凝集状態におけるAIE発現

セトニトリルを用いて、RN-1溶液中の水分量増加にともなう光吸収および蛍光スペクトル変化を追跡した。例として、アセトニトリルを用いた場合の測定結果を図9a,bに示す。光吸収スペクトルに関して、水分含有量が65 wt%までは変化が見られないが、70 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。一方、対応する蛍光スペクトルでは、5.0 wt%以下の水分領域において水分量の増加にともなうアントラセン由来の蛍光発光帯(400–450 nm)が出現し、蛍光強度が増大した。さらに、75 wt%以上の高水分領域において500 nm付近にAIEに由来する蛍光発光帯が出現した。そこで、水分量と蛍光強度の関係を明確にするために、水分量に対して最大蛍光強度($\lambda_{\max}^{\text{em}}$ は約420 nmと約500 nm)をプロットした。その結果、約1.0 wt%以下の低水分領域で約420 nmの蛍光強度は急激に増大し、約5 wt%の水分領域で蛍光強度は飽和に達した。さらに興味深いことに、75 wt%以上の高水分領域において約500 nmの蛍光強度の増大が確認された。約1.0 wt%以下の水分量に対して最大蛍光強度($\lambda_{\max}^{\text{em}}=$ 約420 nm)をプロットした図の直線の傾き(m_s)は、THF(7.4)<1,4-ジオキサン(8.9)<ア

セトニトリル(31)の順に大きくなった。 m_s とブランクの σ から、(a) **RN-1** の各種溶媒中における水分量のDL($=3.3\sigma m_s$)を算出した結果、THFでは0.44 wt%、1,4-ジオキサンでは0.37 wt%、アセトニトリルでは0.11 wt%であった。以上の結果に基づいて、PET-AIE型蛍光性水センサー**RN-1**の水分検出のメカニズムについて考察を行った。図3に示したように、無蛍光性の(PET活性な)**RN-1**の溶液中に水を添加すると、**RN-1**へ水分子の付加による蛍光性の(PET不活性な)イオン構造**RN-1(H₂O)**が生成しているものと考えられる。さらに、高水分領域になると**RN-1(H₂O)**の凝集体**RN-1(H₂O)-A**が形成された結果、TPE部位の回転運動抑制によるAIE特性が発現したものと考えられる。実際に、凝集体**RN-1(H₂O)-A**の形成は、80 wt%の水分を含むTHFおよびアセトニトリル溶液に関する走査型電子顕微鏡(SEM)測定と動的光散乱式粒子分布(DLS)測定およびTyndall現象により確認している。以上の実験結果から、PET-AIE型蛍光性水センサー**RN-1**の水分検出メカニズムは、低水分領域ではPETの抑制によるアントラセン骨格からの発光特性(λ_{em1} =約420 nm)、高水分領域では凝集体形成にともなうTPE部位の回転抑制によるAIE特性(λ_{em2} =約500 nm)の発現に起因していることが明らかとなった。さらに、PET型蛍光性水センサー**OF-2**のアントラセン骨格上にTPEあるいはジフェニルジベンゾフルバレン(DPDBF)を導入した**RS-1**と**RS-2**が、有機溶媒中の微量水分領域(1.0 wt%以下)と高水分領域(60–70 wt%以上)の水をそれぞれPET抑制にともなう蛍光発光とAIE発現に基づいて検出できるPET-AIE型蛍光性水センサーとして機能することを見いだしている(図4)。本研究から、開発したPET-AIE型蛍光性水センサーは、微量水分領域(1.0 wt%以下)と高水分領域(60 wt%以上)の水をそれぞれPET抑制にともなう蛍光発光とAIE発現に基づいて検出できる2波長蛍光型蛍光性水センサーとして機能することを明らかにした。

(4) SFC-AIE型蛍光性水センサー

多段階発光特性を有するPET-AIE型蛍光性水センサーの開発を進める過程において、新たに合成したTPE-(An-CHO)₄が、低水分領域~中水分領域ではソルバトフルオロクロミズム(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いだした(図5)。TPE-(An-CHO)₄の構造的特徴は、TPE発光母体と四つのアントラルデヒド(An-CHO)発光母体を有していることである。そこで、THF溶液中の水分量増加にともなうTPE-(An-CHO)₄の光吸収と蛍光スペクトル測定を行った。光吸収スペクトルに関して、水分含有量が約30 wt%までは変化が見られないが、約40 wt%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。一方、対応する蛍光スペクトルに関して、水分含有量が約30 wt%までは、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。さらに、約40 wt%以上の水分領域では540 nm付近の蛍光強度が増大した。TPE-(An-CHO)₄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溶液中の水分量に対して最大蛍光強度および蛍光極大波長(λ_{max}^{em} =497–541 nm)をプロットした。水分含有量が約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、水分含有量が約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。そこで、TPE-(An-CHO)₄のさまざまな水分量THF溶液にレーザーポインターを照射したところ、水分含有量が33 wt%以上においてチンダル現象を示した。さらに、TPE-(An-CHO)₄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。水分含有量が46 wt%および84 wt%において2–5 μ mサイズの結晶性凝集体の存在を確認することができた。一方、TPE-(An-CHO)₄のTHF中における水分量のDLを算出した結果、1.0wt%以上であった。本研究から、SFC-AIE型蛍光性水センサーは、低水分領域~中水分領域ではSFCに基づいた蛍光発光強度の変化を示し、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実証した。

(5) ICT型蛍光性水センサー

ICT型蛍光性水センサーとして、強い電子供与性のジュロリジン部位と電子吸引性のピリジン-BF₃部位を有するD-A型構造の β -カルボリン(pyrido[3,4-b]indole)-ホウ素錯体**ET-1-BF₃**を分子設計・合成した(図6)。アセトニトリル中において**ET-1-BF₃**は、436 nmに電子供与性のジュロリジン部位から電子吸引性のピリジン-BF₃部位へのICT特性に由来する光吸収極大波長(ϵ_{max} =25900 M⁻¹ cm² mol⁻¹ @ λ_{max}^{abs})を有していた。対応する蛍光スペクトルにおいて、**ET-1-BF₃**の λ_{max}^{em} は507 nmに出現し、 Φ_f は0.65であった。そこで、**ET-1-BF₃**のアセトニトリル溶液中の水分量増加にともなう光吸収および蛍光スペクトル変化を追跡した。アセトニトリル溶液中の低水分領域(11 wt%以下)において、430 nm付近の光吸収帯の減少にともない、360 nm付近の光吸収帯が出現した。対応する蛍光スペクトルにおいて、510 nm付近の蛍光発光帯の減少と420 nm付近の蛍光発光帯の出現が観測された。この光吸収および蛍光スペクトル変化は、**ET-1-BF₃**の錯体解離(BF₃の放出)による**ET-1**の形成に起因している。さらに、中水分領域(11~40 wt%)において、360 nm付近の光吸収帯が長波長シフトし、420 nm付近の蛍

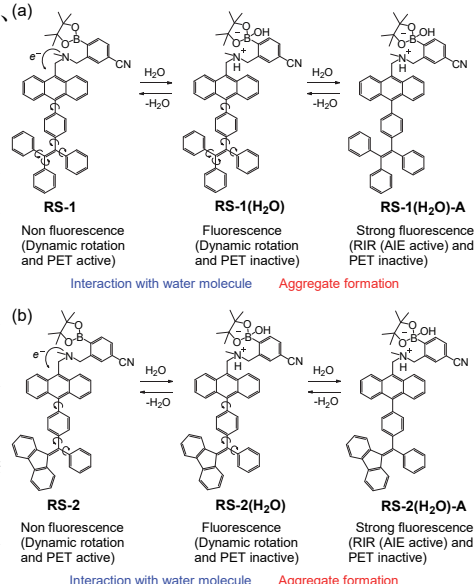


図4. PET-AIE型蛍光性水センサー(a)**RS-1**と(b)**RS-2**の水分子付加前のPET活性と回転運動状態(無蛍光性)、水分子付加後のPET不活性(蛍光性)と回転運動状態および凝集体状態におけるAIE発現

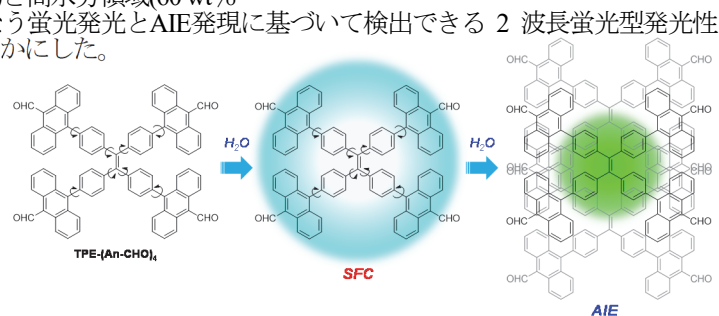


図5. SFC-AIE型蛍光性水センサーTPE-(An-CHO)₄の(a)水分子付加前のTPE回転運動状態(無蛍光性)、(b)水分子付加後のSFC(蛍光性)と回転運動状態および(c)凝集体状態におけるAIE発現

図5. SFC-AIE型蛍光性水センサーTPE-(An-CHO)₄の(a)水分子付加前のTPE回転運動状態(無蛍光性)、(b)水分子付加後のSFC(蛍光性)と回転運動状態および(c)凝集体状態におけるAIE発現

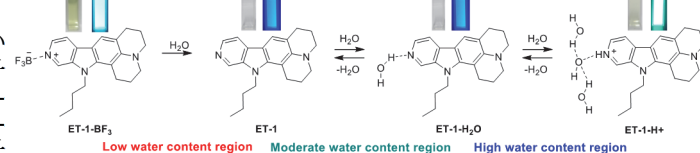


図6. ICT型蛍光性水センサー**ET-1-BF₃**と低水分、中水分および高水分領域における水分子との反応

図6. ICT型蛍光性水センサー**ET-1-BF₃**と低水分、中水分および高水分領域における水分子との反応

光発光帯の減少が観測された。これらのスペクトル変化は、**ET-1** と水分子との水素結合錯体**ET-1-H₂O**の形成に起因していることが示唆される。高水分領域(40 wt%以上)において、420 nm付近の光吸収帯と 510 nm付近の蛍光発光帯の出現が観測された。これらのスペクトル変化は、プロトン移動錯体**ET-1-H⁺**の形成に由来している。水分量と吸光度および蛍光強度の関係を明確にするために、水分量に対して最大吸光度(A_{λ})と最大蛍光強度(F_{λ})をプロットした。1.1~4.2 wt%の水分領域において、水分量に対して A_{360} ($\lambda_{\max}^{\text{abs}} = \text{約 } 360 \text{ nm}$)は直線的に増大し、 A_{430} ($\lambda_{\max}^{\text{abs}} = \text{約 } 430 \text{ nm}$)は直線的に減少することがわかった。対応する最大蛍光強度のプロットに関して、 F_{420} ($\lambda_{\max}^{\text{em}} = \text{約 } 420 \text{ nm}$)は直線的に増大し、 F_{510} ($\lambda_{\max}^{\text{em}} = \text{約 } 510 \text{ nm}$)は直線的に減少した。一方、4.2~11 wt%の水分領域において、水分量に対する A_{360} と A_{430} および F_{420} と F_{510} の変化は小さいことがわかった。11~60 wt%の水分領域において、 A_{360} と A_{430} は、それぞれ著しい減少と増大を示した。さらに、11~40 wt%の水分領域において、 F_{420} は直線的に減少し、 F_{510} は直線的に増大したが、40 wt%の水分領域で飽和に達した。以上の実験結果から、強い電子供与性のジウロリジン骨格を縮環した β -カルボリン-ホウ素錯体**ET-1-BF₃**は、有機溶媒中の微量水分領域(~4 wt%)から低水分領域(4~11 wt%)および中水分領域(11~40 wt%)において、錯体解離(**BF₃**の放出)による**ET-1**、水分子との水素結合錯体**ET-1-H₂O**およびプロトン移動錯体**ET-1-H⁺**を段階的に形成することで、光吸収および蛍光スペクトルの短波長および長波長シフトを示すICT型発光性水センサーであることを実証した。さらに、 β -カルボリン-ホウ素錯体**9-MP-BF₃**が、有機溶媒中の微量水分領域(~2 wt%)、中水分領域(2~40 wt%)および高水分領域(40~80 wt%)において、それぞれ錯体解離による**9-MP**、水分子との水素結合錯体**9-MP-H₂O**およびプロトン移動錯体**9-MP-H⁺**を形成することで、光吸収および蛍光スペクトルが短波長および長波長シフトを引き起こすことを明らかにした(図7a)。一方、ICT型ピリジン-ホウ素錯体**YNI-2-BF₃**に関して(図7b)、アセトニトリル溶液中の水分量の増加にともない、**YNI-2-BF₃**のICT帯に由来する450 nm付近の光吸収帯が減少し、**YNI-2**の生成に起因する360 nm付近の光吸収帯が増大した。360 nm付近の光吸収帯は、3.0 wt%以上の水分量で飽和に達したが、0.0139~40 wt%の水分領域において光吸収スペクトルに等吸収点は存在していなかった。等吸収点の不在は、化学平衡において3種あるいはそれ以上の化学種が存在することを示している。一方、対応する蛍光スペクトルにおいて、3.0 wt%以下の水分領域では485 nm付近の蛍光発光帯が増大し、4.0 wt%以上の水分領域では485 nm付近の蛍光発光帯は10 nmほどの長波長シフトをとめない減少した。以上の結果に基づいて、**YNI-2-BF₃**の水分検出のメカニズムについて考察を行った。すなわち、微量水分領域(~3 wt%)において、無蛍光性の**YNI-2-BF₃**が水分子と接触することで**BF₃**が解離し、**YNI-2**の形成にともなうICT特性が変化することで蛍光強度が急激に増大する。さらに、3~40 wt%の中水分領域において、**YNI-2**のピリジル基と水分子での水素結合の形成(**YNI-2-H₂O**)によりICT特性が再度変化することで、蛍光波長の長波長シフトと蛍光強度の緩やかな減少が観測されたものと考えられる。そこで、水分量と蛍光強度の関係を明確にするために、水分量に対して最大蛍光強度をプロットした。その結果、約3.0 wt%以下の低水分領域では485 nm付近の蛍光強度が増大し、水分量に対する最大蛍光強度($\lambda_{\max}^{\text{em}} = \text{約 } 485 \text{ nm}$)のプロットは、良い直線性を示し($R^2 = 0.99$)、直線の傾き(m_s)は56であった。 m_s とブランクの σ から、**YNI-2-BF₃**のアセトニトリル中における水分量のDL($= 3.3\sigma/m_s$)を算出した結果、DLは0.06 wt%であった。このことから、**YNI-2-BF₃**は、これまでに報告されたPET型およびICT型発光性水センサーと同程度の水分検出能力を有していることがわかった。一方、3~40 wt%の中水分領域では、485~495 nm付近の蛍光強度が緩やかに直線的に減少した。実際に、3~40 wt%の水分量に対する最大蛍光強度($\lambda_{\max}^{\text{em}} = \text{約 } 485\text{--}495 \text{ nm}$)のプロットから、 m_s と R^2 は、それぞれ-4.0と0.98であった。さらに、BODIPYの3,5,8位を置換したICT型ピリジン-ホウ素錯体**ST-3-BF₃**が、有機溶媒中の微量水分領域(0.2 wt%以下)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、光吸収と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8)。本研究から、ICT特性を有するピリジン-ホウ素錯体色素が微量水分領域から中水分領域および高水分領域にわたる溶媒中の水分を検出可能なICT型比色・蛍光性水センサーとして機能することを明らかにした。

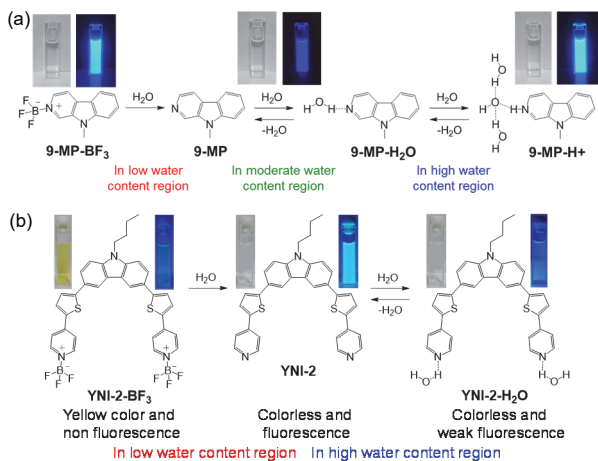


図7. ICT型蛍光性水センサー(a)9-MP-BF₃と(b)YNI-2-BF₃と水分子との反応

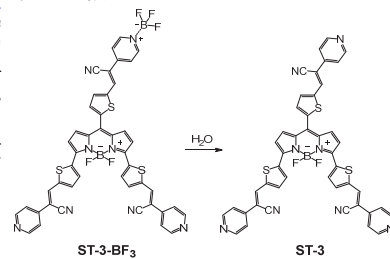


図8. ICT型蛍光性水センサーST-3-BF₃と水分子との反応

(6) PET型蛍光性水センサーをドープしたポリマーフィルム

PET型蛍光性水センサー**OF-2**を種々のポリマー(ポリスチレン:PS、ポリ(4-ビニルフェノール):PVP、ポリビニルアルコール:PVAおよびポリエチエングリコール:PEG)にドープしたフィルムの作製に成功した。**OF-2**-ポリマーフィルムの水分に対する光応答性を調べるために、水蒸気に曝露前(乾燥時)と曝露後(湿潤時)における**OF-2**-ポリマーフィルムの光吸収および蛍光スペクトル測定を行った。乾燥時の4種すべての**OF-2**-ポリマーフィルムは、300~400 nmにアントラセン骨格由来の振動構造を有する光吸収帯と400~600 nmにPET活性状態下でのアントラセン骨格のエキシマー発光に由来するブロードで微弱な蛍光発光帯を示した。**OF-2**-ポリマーフィルムを水蒸気に曝露させると光吸収スペクトルはほとんど変化しないが、対応する蛍光発光スペクトルにおいては、PET不活性下のアントラセン骨格のモノマー発光に由来する振動構造を有する蛍光発光帯が400~500 nmに出現した。さらに、湿潤後の**OF-2**-ポリマーフィルムを空气中で乾燥させると、元(乾燥時)の光吸収と蛍光スペクトルに戻る。このように、**OF-2**-ポリマーフィルムは乾燥-湿潤過程において、エキシマー発光帯とモノマー発光帯の強度が可逆的に変化することがわかった。実際に、UVランプ(254 nm)照射下の**OF-2**-ポリマーフィルムから、乾燥時の緑色エキシマー発光と湿潤時の青色モノマー発光を目視することができた(図9a,b)。本研究から、PET型蛍光性水センサーフィルムは、飛沫や水蒸気を可視化する有望な蛍光センシング材料であると実証することができた。

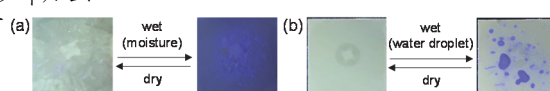


図9. (a)水蒸気と(b)水滴に接触前後における**OF-2-PS**フィルム(**OF-2**: 50 wt%)のUVランプ照射下での写真

乾燥時の4種すべての**OF-2**-ポリマーフィルムは、300~400 nmにアントラセン骨格由来の振動構造を有する光吸収帯と400~600 nmにPET活性状態下でのアントラセン骨格のエキシマー発光に由来するブロードで微弱な蛍光発光帯を示した。**OF-2**-ポリマーフィルムを水蒸気に曝露させると光吸収スペクトルはほとんど変化しないが、対応する蛍光発光スペクトルにおいては、PET不活性下のアントラセン骨格のモノマー発光に由来する振動構造を有する蛍光発光帯が400~500 nmに出現した。さらに、湿潤後の**OF-2**-ポリマーフィルムを空气中で乾燥させると、元(乾燥時)の光吸収と蛍光スペクトルに戻る。このように、**OF-2**-ポリマーフィルムは乾燥-湿潤過程において、エキシマー発光帯とモノマー発光帯の強度が可逆的に変化することがわかった。実際に、UVランプ(254 nm)照射下の**OF-2**-ポリマーフィルムから、乾燥時の緑色エキシマー発光と湿潤時の青色モノマー発光を目視することができた(図9a,b)。本研究から、PET型蛍光性水センサーフィルムは、飛沫や水蒸気を可視化する有望な蛍光センシング材料であると実証することができた。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計18件（うち査読付論文 18件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 10件）

1. 著者名 Jinbo Daisuke, Ohira Kazuki, Imato Keiichi, Ooyama Yousuke	4. 巻 1
2. 論文標題 Development of fluorescent sensors based on a combination of PET (photo-induced electron transfer) and FRET (Forster resonance energy transfer) for detection of water	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Materials Advances	6. 最初と最後の頁 354 ~ 362
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d0ma00139b	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 Tsumura Shuhei, Ohira Kazuki, Hashimoto Kosuke, Imato Keiichi, Ooyama Yousuke	4. 巻 4
2. 論文標題 Synthesis, optical and electrochemical properties of propeller-type 3,5,8-trithienyl-BODIPY dyes	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Materials Chemistry Frontiers	6. 最初と最後の頁 2762 ~ 2771
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d0qm00494d	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Tsumura Shuhei, Ohira Kazuki, Imato Keiichi, Ooyama Yousuke	4. 巻 10
2. 論文標題 Development of optical sensor for water in acetonitrile based on propeller-structured BODIPY-type pyridine-boron trifluoride complex	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 RSC Advances	6. 最初と最後の頁 33836 ~ 33843
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d0ra06569b	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 Mise Yuta, Imato Keiichi, Ogi Takashi, Tsunoji Nao, Ooyama Yousuke	4. 巻 45
2. 論文標題 Fluorescence sensors for detection of water based on tetraphenylethene-anthracene possessing both solvatofluorochromic properties and aggregation-induced emission (AIE) characteristics	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 New Journal of Chemistry	6. 最初と最後の頁 4164 ~ 4173
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d1nj00186h	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 D. Jinbo, K. Imato and Y. ooyama	4. 巻 9
2. 論文標題 Fluorescent sensor for water based on photo-induced electron transfer and Forster resonance energy transfer: anthracene-(aminomethyl)phenylboronic acid ester-BODIPY structure	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 RSC Adv.	6. 最初と最後の頁 15335-15340
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/c9ra02686j	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 K. Imato, T. Enoki, K. Uenaka and Y. Ooyama	4. 巻 15
2. 論文標題 Synthesis and Photophysical and Electrochemical Properties of Pyridine-, Pyrazine- and Triazine-based (D- -)2A Fluorescent Dyes	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Beilstein J. Org. Chem.	6. 最初と最後の頁 1712-1721
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3762/bjoc.15.167	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 K. Imato, T. Enoki and Y. Ooyama	4. 巻 9
2. 論文標題 Development of an intramolecular charge transfer-type colorimetric and fluorescence sensor for water by fusion with juloidine structure and complexation with boron trifluoride	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 RSC Adv.	6. 最初と最後の頁 31466-31473
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/c9ra07136a	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 K. Imato, K. Ohira, M. Yamaguchi, T. Enoki and Y. Ooyama	4. 巻 4
2. 論文標題 Phenazine-Based Photosensitizers for Singlet Oxygen Generation	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Mater. Chem. Front.	6. 最初と最後の頁 589-596
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/c9qm00685k	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Takuma Fumoto, Saori Miho, Yuta Mise, Keiichi Imato and Yousuke Ooyama	4. 巻 11
2. 論文標題 Polymer films doped with fluorescent sensor for moisture and water droplet based on photoinduced electron transfer	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 RSC Advances	6. 最初と最後の頁 17046-17050
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D1RA02673A	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Kotaro Obayashi, Keiichi Imato, Satoshi Aoyama, Toshiaki Enoki, Seiji Akiyama, Mio Ishida, Seiji Suga, Koichi Mitsudo and Yousuke Ooyama	4. 巻 11
2. 論文標題 Synthesis, optical and electrochemical properties of 4,4'-bibenzo[c]thiophene derivatives	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 RSC Advances	6. 最初と最後の頁 18870-18880
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D1RA01189H	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Kazuki Ohira, Keiichi Imato and Yousuke Ooyama	4. 巻 5
2. 論文標題 Development of phenazine-2,3-diol-based photosensitizers: effect of formyl groups on singlet oxygen generation	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Materials Chemistry Frontiers	6. 最初と最後の頁 5298-5304
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D1QM00649E	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Taiki Higashino and Yousuke Ooyama	4. 巻 50
2. 論文標題 Organohalogenochromism (OHC) of Dyes: D- -A Pyrazinium Dye	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 1530-1533
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/cl.210272	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Kotaro Obayashi, Taiki Higashino, Keiichi Imato and Yousuke Ooyama	4. 巻 45
2. 論文標題 Synthesis, photophysical and electrochemical properties of 1,1 ,3,3 -tetrasubstituted-4,4 -bibenzo[c]thiophene derivative with different substituents on the thiophene rings	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 New Journal of Chemistry	6. 最初と最後の頁 13258-13261
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D1NJ02498A	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Kotaro Obayashi, Saori Miho, Masataka Yasui, Keiichi Imato, Seiji Akiyama, Mio Ishida, and Yousuke Ooyama	4. 巻 45
2. 論文標題 Development of 4,4'-bibenzo[c]thiophene fluorophores with substituents on the thiophene rings	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 New Journal of Chemistry	6. 最初と最後の頁 17085-17094
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D1NJ03153H	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Yousuke Ooyama, Kazuki Ohira, Yusuke Kagawa, and Keiichi Imato	4. 巻 89
2. 論文標題 Synthesis, Optical and Electrochemical Properties of Benzofuro[2,3-c]carbazoloquinol Fluorescent Dyes	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Electrochemistry	6. 最初と最後の頁 562-566
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.5796/electrochemistry.21-00082	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Saori Miho, Takuma Fumoto, Yuta Mise, Keiichi Imaousukeo, Seiji Akiyama, Mio Ishida and Y. Ooyama	4. 巻 2
2. 論文標題 Development of highly sensitive fluorescent sensor and fluorescent sensor-doped polymer films for trace amounts of water based on photo-induced electron transfer	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Materials Advances	6. 最初と最後の頁 7662-7670
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D1MA00881A	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 大山陽介	4. 巻 95
2. 論文標題 蛍光性水センサーの創製と水分可視化用蛍光性フィルムの開発	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 色材協会誌	6. 最初と最後の頁 53-66
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.4011/shikizai.95.53	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 大山陽介	4. 巻 50
2. 論文標題 飛沫を可視化する蛍光性フィルムの開発	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 ファインケミカル	6. 最初と最後の頁 32-38
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計10件 (うち招待講演 4件 / うち国際学会 9件)

1. 発表者名 Yousuke Ooyama
2. 発表標題 Synthesis of phenazine-based photosensitizers for singlet oxygen generation
3. 学会等名 The 14th International Symposium on Organic Reactions (ISOR-14) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Saori Miho, Keiichi Imato and Yousuke Ooyama
2. 発表標題 A Novel PET (Photo-induced Electron Transfer)-Based Sensor for Water and Polymerization
3. 学会等名 The 14th International Symposium on Organic Reactions (ISOR-14) (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Chih-Hsin Yu, Keiichi Imato, Cheng-Liang Liu and Yousuke Ooyama
2. 発表標題 Synthesis, Optical and Electrochemical Properties of Phenazine-2,3-diol Dyes
3. 学会等名 The 14th International Symposium on Organic Reactions (ISOR-14) (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Kotaro Obayashi, Keiichi Imato, Seiji Akiyama, Yousuke Ooyama
2. 発表標題 Synthesis, Optical and Electrochemical Properties of Bibenzo[c]thiophene Derivative
3. 学会等名 The 14th International Symposium on Organic Reactions (ISOR-14) (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Kazuki Ohira, Keiichi Imato, and Yousuke Ooyama
2. 発表標題 Synthesis of new photosensitizing dyes based on phenazine skeleton and their singlet oxygen generation properties
3. 学会等名 The 14th International Symposium on Organic Reactions (ISOR-14) (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Yuta Mise, Keiichi Imato and Yousuke Ooyama
2. 発表標題 Luminescence Properties of Tetraphenylethylene Bearing Four Anthraldehyde Units
3. 学会等名 The 14th International Symposium on Organic Reactions (ISOR-14) (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Y. Ooyama
2. 発表標題 Optical and Electrochemical Properties of Phenanthrodithiophene (Fused-Bibenzo[c]thiophene) Chromophore
3. 学会等名 14th International symposium on Functional -Electron Systems, in Berlin, Germany (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 大山 陽介
2. 発表標題 機能性色素のレドックス制御とオプトエレクトロニクスデバイスへの展開
3. 学会等名 第43回有機電子移動化学討論会, 横浜国立大学教育文化ホール, 神奈川 (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Y. Ooyama
2. 発表標題 Synthesis, Optical and Electrochemical Properties of Fused-Bibenzo[c]thiophene (Phenanthrodithiophene) Derivatives as a New Functional Dye
3. 学会等名 The 9th East Asia Symposium on Functional Dyes and Advanced Materials (EAS9); National Taipei University of Technology, Taipei, Taiwan (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Y. Ooyama
2. 発表標題 Photovoltaic performances of type-II dye-sensitized solar cells based on catechol dyes
3. 学会等名 Asian International Symposium -Electrochemistry in 100th Annual Meeting of The Chemical Society of Japan; Tokyo University of Science, Chiba, Japan (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計6件

1. 著者名 大山陽介	4. 発行年 2021年
2. 出版社 化学同人	5. 総ページ数 7
3. 書名 CSJカレントレビュー第40号 多彩な色素材料の新展開 (日本化学会 編) 9章 分子間相互作用を制御した蛍光性色素のメカノフルオロクロミズム	

1. 著者名 Keiichi Imato and Yousuke Ooyama	4. 発行年 2021年
2. 出版社 Springer	5. 総ページ数 23
3. 書名 Progress in the Science of Functional Dyes; Chapter 13 Photodynamic therapy	

1. 著者名 Yousuke Ooyama	4. 発行年 2021年
2. 出版社 Springer	5. 総ページ数 72
3. 書名 Progress in the Science of Functional Dyes; Chapter 14 Photoenergy Conversion (Dye-Sensitized Solar Cells)	

1. 著者名 Yousuke Ooyama and Shigeyuki Yagi (co-editor)	4. 発行年 2021年
2. 出版社 Springer	5. 総ページ数 609
3. 書名 Progress in the Science of Functional Dyes	

1. 著者名 大山陽介, 今任 景一	4. 発行年 2021年
2. 出版社 シーエムシー出版	5. 総ページ数 25
3. 書名 刺激応答性高分子の開発動向 (監修: 荏原充宏) 第8章 外部刺激応答性の機能性色素の分子設計 第2編 刺激応答性高分子の設計・合成技術	

1. 著者名 Yousuke Ooyama	4. 発行年 2022年
2. 出版社 The Royal Society of Chemistry (RSC)	5. 総ページ数 31
3. 書名 Sustainable and Functional Redox Chemistry; Chapter13 Fluorescent Sensors for Water	

〔出願〕 計2件

産業財産権の名称 化合物、及び該化合物を含有する部材	発明者 大山陽介、秋山誠治	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、2020-133989	出願年 2020年	国内・外国の別 国内

産業財産権の名称 光増感色素、光増感色素の製造方法、色素増感型有機太陽電池用色素、可視光応答型光触媒、及び、光線力学的療法用色素	発明者 大山陽介	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、2021-147571	出願年 2021年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔その他〕

広島大学大学院先進理工系科学研究科 機能性色素化学研究室 https://ooyama-lab.hiroshima-u.ac.jp/

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
---------------------------	-----------------------	----

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
---------	---------