

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 8 日現在

機関番号：14403

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23550094

研究課題名(和文) 光機能性材料を検出部位とする新規超分子型アニオンセンサーの開発

研究課題名(英文) Development of Newly Supramolecular Anion Sensor Using Photo-functional Materials as Detection Moieties

研究代表者

久保 公二 (KUBONO, KOJI)

大阪教育大学・教育学部・准教授

研究者番号：00269531

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,100,000円、(間接経費) 1,230,000円

研究成果の概要(和文)：光機能性材料を検出部位とし、これに水素結合部位・配位結合部位を導入した超分子錯体型センサーによるアニオン定量分析法の開発を行った。蛍光性のトリフェニルアミン誘導体とジケトン性配位子の亜鉛(II)錯体を溶液内で反応させると消光するが、これにリン酸二水素イオンを添加すると、トリフェニルアミン誘導体由来の460 nmの発光に加えて、発光極大波長の長波長シフトを伴った547 nmの蛍光強度増大も確認された。547 nmにおける蛍光強度とリン酸二水素イオン濃度(0～10 μM)との間に、良好な比例関係が得られた。この検量線における検出限界は3.4 nMであった。

研究成果の概要(英文)：This study is a development of determination method for anions, such as phosphate or perchlorate, utilizing supramolecular complexation between fluorescent sensors based on photo-functional materials and a target anion. In the solution of triphenylamine derivative, fluorescence quenching at 460 nm was observed in fluorescence spectra with the addition of bis(diketonato)zinc(II) to form a ternary supramolecular complex. However, the addition of dihydrogenophosphate in the solution of the ternary supramolecular complex gave the enhancement of the emission intensity at 460 nm and 547 nm in fluorescence spectra. The calibration curve displays a good linear relationship between the emission intensity at 547 nm and the dihydrogenphosphate concentration (0-0.010 mM) with a detection limit of 3.4 nM.

研究分野：分析化学

科研費の分科・細目：複合化学・分析化学

キーワード：環境分析 超分子化学 分子認識 アニオンセンサー 光機能性材料

### 1. 研究開始当初の背景

環境水中に含まれるリン酸イオンは、植物プランクトンが生育する上で極めて重要である。しかしながら近年、リン酸イオンが制限因子となっている水域での溶存態リン酸イオン濃度を見積もられ、 $1 \times 10^{-10}$  M ( M = mol dm<sup>-3</sup> ) を下回るとの報告がなされた。ところが、頻繁に用いられているモリブデンブルー吸光度法や、これに修正を加えた方法では著しく感度が不足している。リン酸イオンは水圏環境を把握する上で最も重要な化学種と言っても過言ではなく、植物プランクトンの生育状況が大気中の二酸化炭素に与える影響を考えると、低濃度のリン酸イオンを正確に測定する必要があることから、新規定量法の開発が切望されている。また、リン酸イオン以外にも、乳幼児の発達障害を引き起こすことが指摘されている過塩素酸イオンや、リチウム電池などの産業プロセスでの排出規制がなされているテトラフルオロホウ酸イオンなどのアニオンについても、高感度検出法の構築が期待されている。

### 2. 研究の目的

光機能性材料を検出部位とし、これに超分子部位 ( 水素結合・配位結合部位 ) を導入した化合物 ( 超分子型センサー ) を合成し、これと環境分析において超微量定量法の構築が望まれているリン酸イオン、過塩素酸イオン、テトラフルオロホウ酸イオンなどのアニオンとの超分子錯体による定量分析法の開発を行う。なお、超分子錯体の形成については、水素結合部位にアニオンを取り込ませるタイプ、センサーの金属錯体にアニオンを配位結合させるタイプ、カチオン化したセンサーとの静電相互作用を利用するイオン対タイプを検討する。これらの超分子アプローチを蛍光分析法、或いはボルタンメトリー法に適用し、アニオンの微量定量法の構築を行う。

### 3. 研究の方法

超分子型センサーの合成については、検出部位である光機能性材料に水素結合部位・配位結合部位を導入することで行う。そこで発光性化合物であるカルバゾール二分子を環化カルバゾロロファン、トリフェニルアミン、ジュロリジンを検出部位として選定し、水素結合部位としてはチオ尿素基やピペラジン環を、配位結合部位としてはアミノ基・フェノール性水酸基・ホルミル基・ピリジル基の導入を試みる。得られたセンサーについて、溶液の吸収スペクトル並びに蛍光スペクトルの測定を行う。得られた超分子型センサーと各ターゲットアニオンとの超分子錯体を合成し、その生成確認とアニオンセンサーとしての評価を NMR、質量分析法、X線構造解析、吸収・蛍光スペクトル、酸化還元電位測

定などから行う。さらに、得られた超分子錯体を用いて、ターゲットとなるアニオンの微量定量法の構築を蛍光分析法により行う。

このうち、トリフェニルアミンに3つのピリジル基を導入した **1** と  $\beta$  ジケトン性配位子とを併用した超分子亜鉛(II)錯体 **2** において、ターゲットアニオンであるリン酸二水素イオンに対して選択的な蛍光応答が得られたため、この系について重点的に吸収スペクトル並びに蛍光スペクトルを測定し [ 溶媒: アセトニトリル, 溶液濃度: **1**, 10  $\mu$ M [ 亜鉛(II)錯体の調整時のみ 20  $\mu$ M];  $\beta$  ジケトン性配位子, 20  $\mu$ M; 過塩素酸亜鉛(II), 10  $\mu$ M; 各種アニオンのテトラブチルアンモニウム ( Bu<sub>4</sub>N<sup>+</sup> ) 塩, 10  $\mu$ M ], 詳細な検討を行った。

### 4. 研究成果

(1) トリフェニルアミン誘導体 **1**, およびその亜鉛(II)錯体 ( [ Zn(**1**)<sub>2</sub> ]<sup>2+</sup> ) のスペクトル測定 .

**1** の溶液では 360 nm 付近に吸収があり 460 nm に強い蛍光を確認した (  $\lambda_{ex} = 363$  nm ) . 一方、**1** の溶液に各種アニオンの Bu<sub>4</sub>N<sup>+</sup> 塩を添加したが、吸収スペクトル・蛍光スペクトルともに変化は認められなかった。そこで、**1** の溶液に亜鉛(II)イオンを添加したところ、430 nm 付近に吸収が現れ、蛍光が確認されたが、**1** のみ場合と比べて発光強度は減少した。これより **1** は錯形成によって消光することが明らかになった。なお、連続変化法を行った結果、この亜鉛(II)錯体の組成比は Zn<sup>2+</sup> : **1** = 1 : 2 であった。続いて [ Zn(**1**)<sub>2</sub> ]<sup>2+</sup> 溶液にリン酸二水素イオンの Bu<sub>4</sub>N<sup>+</sup> 塩を添加すると、錯体由来の吸収が短波長シフトし、発光強度はさらに減少した。しかし、強度の減少は、塩化物イオンなどの添加によっても同程度で確認された。一方、酢酸イオンを添加した場合には発光強度が錯体と比べて増加し、吸収スペクトルにおいて **1** 由来である 360 nm 付近の吸光度が増加したことから、この変化は亜鉛(II)イオンの解離によると結論づけられる。よって、この系では酢酸イオンに対して選択性は認められたものの、ターゲットイオンであるリン酸二水素イオンに対しての選択性は高くなかった。

(2) トリフェニルアミン誘導体と  $\beta$  ジケトン性配位子を併用した超分子亜鉛(II)錯体 **2** のスペクトル測定 .

(1) の結果から、**1** の亜鉛(II)錯体は高選択的なアニオンセンサーとして不十分であるため、錯形成能の高い二座配位子である  $\beta$  ジケトン (**L**) との併用を考え、ビス( $\beta$  ジケトナト)亜鉛(II) [ Zn(**L**)<sub>2</sub> ] と **1** との超分子錯体 **2** をセンサーとすることを試みた。連続変化法を行ったところ超分子亜鉛(II)錯体 **2** の組成は、Zn(**L**)<sub>2</sub> : **1** = 1 : 1 であった ( 図 1 ) . そこで、アセトニトリル中で、過塩素酸亜鉛(II) (**L**, **1** の濃度がそれぞれ 10  $\mu$ M, 20  $\mu$ M, 10  $\mu$ M になるように調整した溶液の吸収スペク

トル測定を行ったところ, 1 由来の 360 nm 付近の吸光度が顕著に減少し, 430 nm 付近の錯形成に由来する吸収が強く現れた。このため, 蛍光スペクトルにおいて, この溶液は殆ど発光を示さなかった。これは錯体 2 では, 組成比より 1 が亜鉛(II)に架橋配位していることや, 錯体 2 の組成比が 1:1 であることや, 1 の残りのピリジル窒素に L の解離プロトンが配位したことにより, 全ての超分子サイトが結合したため, 消光したと考えられる。

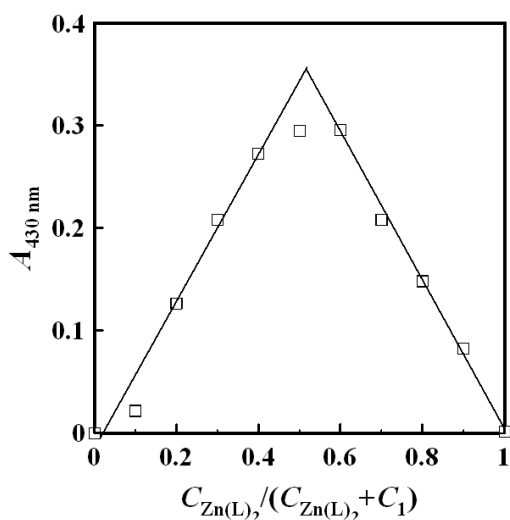


図1 Zn(L)<sub>2</sub>と1との錯体における連続変化法

しかしながら, この2の溶液に配位性アニオンを添加すると, 錯体由来の吸収の減少と1由来の吸収の増加が起こり, 再び発光が確認された。これは2の溶液の場合, 配位性アニオンとトリフェニルアミン誘導体1の間で配位子交換が起こり, 1が解離したためと考えられる。特に, 配位能が高い酢酸イオンを添加すると, 配位子交換反応による1の解離がより顕著に起こるため, 460 nmの発光強度は大きく増大した。これに対して微量のリン酸二水素イオンを添加すると0~10 μMの濃

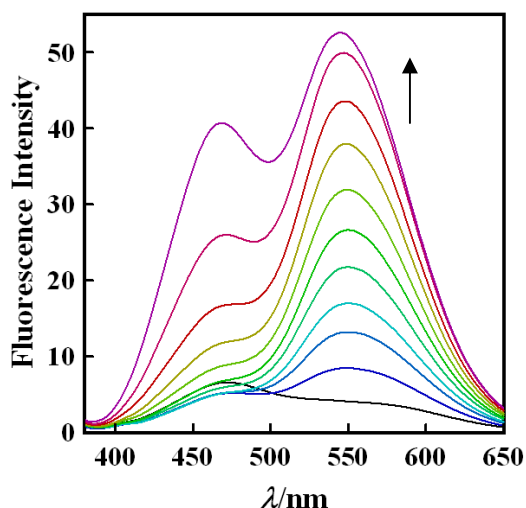


図2 リン酸二水素イオン(0~10 μM)を添加した2の蛍光スペクトル

度範囲では, 460 nmの発光に加えて547 nmの発光強度も増加した(図2)。これは2では, リン酸二水素イオンと1の間で配位子交換反応やプロトン移動が起こったためと考えられる。さらに, 10 μM以上のリン酸二水素イオンを添加すると, 547 nmよりも460 nmの発光強度の増加分が顕著に現れ(図3), さらに添加量を増加すると1の蛍光スペクトルに近づくことが分かった。

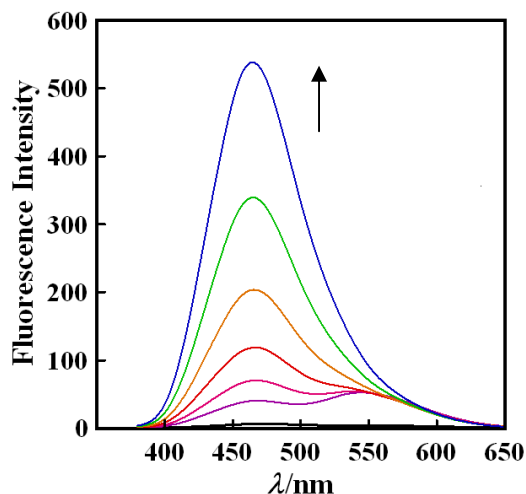


図3 リン酸二水素イオン(10~15 μM)を添加した2の蛍光スペクトル

(3) リン酸二水素イオンに対する検量線の作成。

超分子亜鉛(II)錯体2(10 μM)の溶液に濃度の異なるリン酸二水素イオンを添加し, 蛍光スペクトルを用いて検量線の作成を試みたところ, 0~10 μMの範囲でリン酸二水素イオン濃度と極大発光強度( $\lambda_{ex} = 363 \text{ nm}$ ,  $\lambda_{em} = 547 \text{ nm}$ )との間に良好な直線関係が得られた(図4)。この検量線の方程式は  $y = 5.01 \times 10^{-6}x + 2.84$  (相関係数  $r = 0.998$ ) であった。なお, この定量法における検出限界は3.4 nM, 定量限界は10 nMであった。

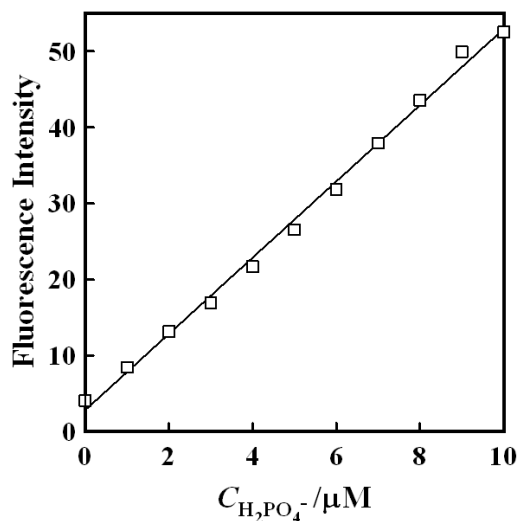


図4 リン酸二水素イオン濃度と発光強度

したがって、2 は配位性アニオンと相互作用し、光物性が変化することが明らかになった。さらに、2 の蛍光特性を利用してリン酸二水素イオンの微量定量が可能であることが明らかになった。

これらの結果より、光機能性材料を検出部位とする新規超分子型アニオンセンサーの開発に関する一定の成果が得られた。

#### 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5件)

Di- $\mu_2$ -acetato-1:2 $\kappa^2$ O:O';2:3 $\kappa^2$ O:O'-bis{ $\mu_2$ -4,4'-dichloro-2,2'-[2,2-dimethylpropane-1,3-diylbis(ni-trilomethanylylidene)diphenolato]-1:2 $\kappa^6$ O,N,N',O':O,O';2:3 $\kappa^6$ O,O':O,N,N',O'-tricadmium.

K. Kubono, K. Tani, K. Yokoi, T. Shinmyozu and K. Goto. *Acta Crystallographica*, **E69**, m629-m630, (2013). 査読有り, DOI:10.1107/S1600536813029413.

Dynamical Excimer Formation in Rigid Carbazolophane via Charge Transfer State. Y. Tamai, H. Ohkita, J. Shimada, H. Benten, S. Ito, K. Hisada, K. Tani, K. Kubono, and T. Shinmyozu *The Journal of Physical Chemistry Part A*, **117**, 7776-7785, (2013). 査読有り, DOI: 10.1021/jp402126a.

Di- $\mu_2$ -acetato-1:2 $\kappa^2$ O:O';2:3 $\kappa^2$ O:O'-bis{ $\mu_2$ -4,4'-dichloro-2,2'-[2,2-dimethylpropane-1,3-diylbis(ni-trilomethanylylidene)diphenolato]-1:2 $\kappa^6$ O,N,N',O':O,O';2:3 $\kappa^6$ O,O':O,N,N',O'-triccopper(II)}. K. Kubono, K. Tani, and K. Yokoi. *Acta Crystallographica*, **E68**, m1430-m1431, (2012). 査読有り, DOI:10.1107/S1600536812044315.

1,2-Bis[5-(9-ethyl-9H-carbazol-3-yl)-2-methylthiophen-3-yl]-3,3,4,4,5,5-hexafluorocyclopentene. K. Kubono, T. Synmyozu, K. Goto, T. Tsujioka and K. Tani. *Acta Crystallographica*, **E67**, o2194, (2011). 査読有り, DOI:10.1107/S1600536811029539.

Synthesis, Photochromic, and Electrical Properties of Diarylethene Derivatives Having 9-Carbazoyl or 2-(1,3,4-Oxadiazolyl) Group as Carrier Mobilization Sites. K. Tani, K. Kubono, K. Hori, K. Shoji, G. Shiga, M. Yamamoto and T. Tsujioka. *Chemistry Letters*, **40**, 1267-1268, (2011). 査読有り, DOI:10.1246/cl.2011.1267.

[学会発表](計10件)

サリチリデンアロイルヒドラジン型蛍光イオンセンサーの開発, 武田 吉平, 久保 壱 公二, 横井 邦彦, 日本化学会第94春季年会, 2014年3月27日, 名古屋大学.

新規キノリノール型蛍光プローブの設計とイオン認識, 久保 壱 公二, 歳實 萌, 谷 敬太, 横井 邦彦, 日本分析化学会第62年会, 2013年9月12日, 近畿大学.

混合配位子型蛍光性亜鉛(II)錯体によるアニオン認識機能, 久保 壱 公二, 辻本 純一, 柏木 行康, 高橋 雅也, 谷 敬太, 横井 邦彦, 第73回分析化学討論会, 2013年5月19日, 北海道大学.

水素結合部位を有する混合配位子型蛍光性亜鉛(II)錯体によるアニオン認識, 辻本 純一, 久保 壱 公二, 柏木 行康, 高橋 雅也, 横井 邦彦, 日本化学会第93春季年会, 2013年3月24日, 立命館大学.

アザクラウン骨格を有する新規カルバゾロファン系イオンセンサーの開発, 久保 壱 公二, 楠本 直, 谷 敬太, 横井 邦彦, 日本分析化学会第61年会, 2012年9月21日, 金沢大学.

カルバゾールを蛍光発色団とするリン酸イオンセンサーの開発, 楠本 直, 久保 壱 公二, 谷 敬太, 横井 邦彦, 日本分析化学会第61年会, 2012年9月19日, 金沢大学.

ピペラジンを有する水溶性イオンセンサーの開発, 武田 吉平, 久保 壱 公二, 横井 邦彦, 日本分析化学会第61年会, 2012年9月19日, 金沢大学.

ジイミノカルバゾロファン型アニオンセンサーの蛍光特性, 楠本 直, 久保 壱 公二, 谷 敬太, 横井 邦彦, 日本化学会第92春季年会, 2012年3月26日, 慶應義塾大学.

カルバゾールを発色団とするアニオンセンサーの開発, 楠本 直, 久保 壱 公二, 谷 敬太, 横井 邦彦, 日本分析化学会第60年会, 2011年9月14日, 名古屋大学.

Mixed-Ligand System for the Mutual Separation of Lanthanoids(III) with Hexadentate Schiff Bases and  $\beta$ -Diketone, Koji Kubono, Hiroko Watanabe, Syunichi Oshima, Kunihiko Yokoi, Naoki Hirayama, Hisao Kokusen, International Congress on Analytical Sciences 2011, 2011年5月23日, 国立京都国際会館.

[図書](計1件)

谷 敬太, 久保埜 公二, 辻岡 強, シー  
エムシー出版, フォトクロミズムの新展  
開と光メカニカル機能材料, 2011 年, 監  
修: 入江 正浩・関 隆広, 第 1 章 8 キ  
ャリア移動部位を有するジアリールエテ  
ン誘導体のフォトクロミズムとその電気  
的特性, pp.61-67 .

〔その他〕

大阪教育大学リポジトリ

<http://ir.lib.osaka-kyoiku.ac.jp/dspace/>

## 6 . 研究組織

### (1)研究代表者

久保埜 公二 (KUBONO KOJI)

大阪教育大学・教育学部・准教授

研究者番号 : 00269531

### (2)研究分担者

横井 邦彦 (YOKOI KUNIHICO)

大阪教育大学・教育学部・教授

研究者番号 : 310144554

谷 敬太 (TANI KAITA)

大阪教育大学・教育学部・教授

研究者番号 : 60207165

### (3)連携研究者

柏木 行康 (KASHIWAGI YUKIYASU)

地方独立行政法人大阪市立工業研究所

研究者番号 : 30416333