

科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成 25 年 4 月 26 日現在

機関番号：14401

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2011～2012

課題番号：23656503

研究課題名（和文）レアメタルを使用しない高感度ケミカル紫外線センサーの開発

研究課題名（英文）Design of chemical UV actinometer without the use of rare metal components

研究代表者

平井 隆之 (TAKAYUKI HIRAI)

大阪大学・太陽エネルギー化学研究センター・教授

研究者番号：80208800

研究成果の概要（和文）：本研究では、太陽光に含まれる有害な紫外線の光量を、吸収スペクトル測定により正確かつ簡便に計測することのできる「紫外線化学センサー」を開発することを目的とする。アジド基の紫外線吸収にともなう分子構造の変化に基づき発色体を形成させる新たな分子設計法を導入した。本研究により、紫外線だけに応答して発色するセンサー分子を開発することが可能であった。

研究成果の概要（英文）：In this research subject, we have tried to develop a chemical UV actinometer that enables simple and accurate determination of the intensity of UV-region-light involved in solar irradiance. We developed a new sensor molecule containing an azide moiety that selectively absorbs UV-region-light and undergo photoreaction to be transformed to a colored species. This molecule thus allows simple and accurate determination of UV light intensity by UV-vis spectral analysis.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	2,800,000	840,000	3,640,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：反応工学 反応システム・プロセス工学

キーワード：紫外線・センサー・スピロピラン・アジド・アゾベンゼン

1. 研究開始当初の背景

地球に到達する太陽光線の波長は 200～1350 nm である。このうち、400 nm 以下を紫外線、400～800 nm を可視光線、800 nm 以上を赤外線と呼ぶ。紫外線は日焼けの原因となるほか、大量に浴びると DNA を損傷し、皮膚ガンや白内障の原因となる。そのため、紫外線センサー（紫外線光量計）は快適な生活を営むうえで不可欠なツールである。ところが、市販の紫外線センサーは、In や Ga をはじめとするレアメタルを紫外線感受素子とする極めて高価な電子機器であるため、一般には

ほとんど普及していない。それゆえ、安価な分析機器により簡便に紫外線量を測定できるセンサーの開発は極めて重要な課題となっている。

我々はこれまで、ローダミンやフルオレセイン、あるいはスピロピランなどの色素分子基盤とした金属イオンや温度センサーの開発に取り組んできた。これらの研究の中で培った分子設計技術を駆使することにより、紫外線を選択的に吸収することによって発色物質に変化する「紫外線化学センサー」の開発が可能になると考えられる。このような背

景のもと、本研究をスタートさせた。

2. 研究の目的

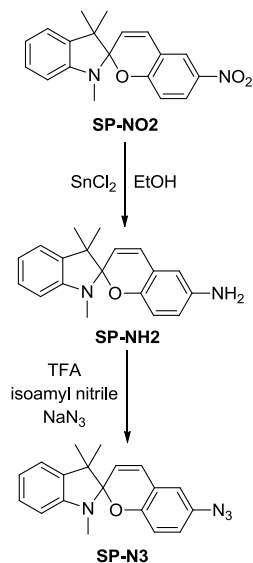
本研究では、紫外線に選択的に応答して発色する「紫外線化学センサー」の開発に取り組んだ。センサー開発に際して特に我々が着目したのは、アジド基の紫外線に対する応答特性である。アジド基は、紫外線に選択的に応答することにより、種々の光化学反応を進行させることは古くから知られている。我々は、この特性を紫外線化学センサーの開発に応用することを試みた。すなわち、アジド基の紫外線吸収にともなう化学反応により、着色物質を生成させ、その吸収スペクトル変化より紫外線光量を測定する新たなセンサー分子の開発に取り組んだ。

3. 研究の方法

平成 23・24 年度の二年間にわたり、高い紫外線応答性、高い発色効率、および高い光安定性を兼ね備えた紫外線センサー分子の開発を進めた。二年間を通して、①フルオレセインおよび②スピロピランへのアジド基の導入により、紫外線だけに選択的に応答して発色する分子の開発に取り組んだ。これらの研究を通して、センサー分子の紫外線応答特性および安定性を明らかにし、紫外線センサーの設計指針ならびに機能をまとめた。

4. 研究成果

上述の研究方針に基づき、①フルオレセイン、および②スピロピランへのアジド基の導入による紫外線化学センサーの開発に取り組んだ。これらの成果の中でも興味深い特性を示す、スピロピラン-アジド分子 (SP-N3) に関する研究成果を以下にまとめる。



SP-N3 分子は、ニトロ基を結合したスピロピラン誘導体 (SP-N02) を還元した後 (SP-NH2)、アジド基に変換する方法により

合成した。NMR, MS 測定より、本分子のキャラクタリゼーションを行った。

Figure 1 に示すように、本分子をアセトニトリルに溶解させても可視域に吸収を示さない。すなわち本分子は、暗所下ではスピロ環の閉じた閉環構造をとることが分かる。なお、溶液を加熱した場合にも吸収スペクトルはほとんど変化せず、スピロ環は開環しない。これは、アジド基の電子吸引性が弱いため、スピロ C-O 結合の開裂が進行しないためと考えられる。

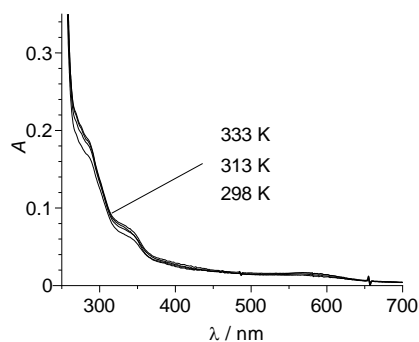


Figure 1. 暗所下、SP-N3 (20 μM) を含むアセトニトリル溶液を各温度で 30 分間攪拌した際の吸収スペクトル

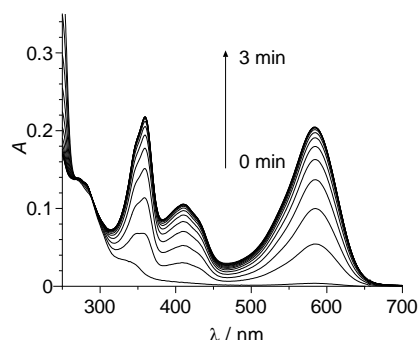


Figure 2. SP-N3 (20 μM) を含むアセトニトリル溶液に UV (254 nm) 照射を行った場合の吸収スペクトルの経時変化

一方、Figure 2 に示すように、この溶液に UV (254 nm) を照射すると、長波長側 (360 nm と 584 nm) に大きな吸収帯が出現し、溶液はピンク色に着色する。一方、SP-N3 が吸収をもたない可視域の光 (>400 nm) を照射してもこのような吸収スペクトルの変化は見られない。したがって、本分子は紫外線に選択的に応答して着色する機能を有することが分かる。なお、溶液の着色はわずか 3 min で終了し、極めて効率よく紫外線に反応して着色することが分かる。

Figure 3a, b には、それぞれ、SP-N02 および SP-NH2 分子を溶解させたアセトニトリル溶液に UV を照射した場合の吸収スペクトルの変化を示している。両分子とも UV 照射

により可視域に吸収を示すが、それらのスペクトルは SP-N3 分子で得られたスペクトル (Figure 2) とは異なっている。584 nm の吸収帯は SP-N02 分子と類似の形状であるため、溶液内にはスピロ環の開環した種が生成していると考えられる。一方、アジド化合物は紫外光を吸収することにより二量化し、アゾ結合を形成することが知られている。アゾ化合物の trans 体は 350 nm 付近に強い吸収帯を示す。Figure 2 のように SP-N3 分子に UV を照射した場合にも 350 nm 付近に特徴的な吸収帯が出現している。したがって、SP-N3 分子の紫外光吸収にともなう発色応答は、右図のように、アジドの二量化によりアゾ化合物 (SP-N3-open) が生成するためと考えられる。この際、スピロ環は開環した構造をとる。これは、アゾ結合の形成にともない窒素原子の電子吸引力が減少することによって考えられる。

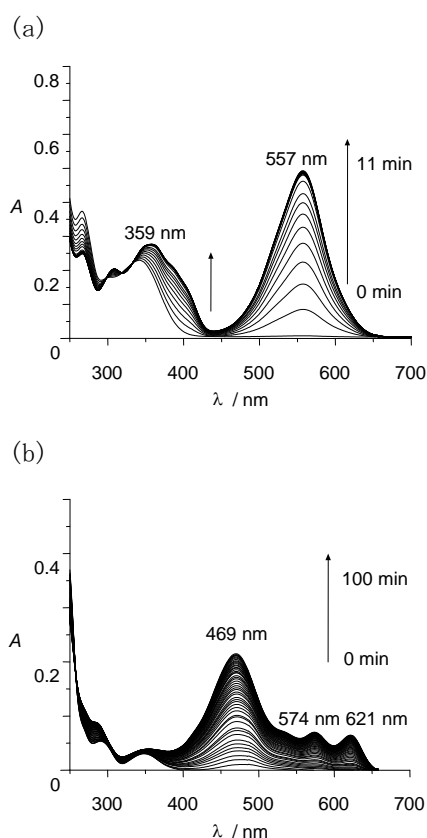
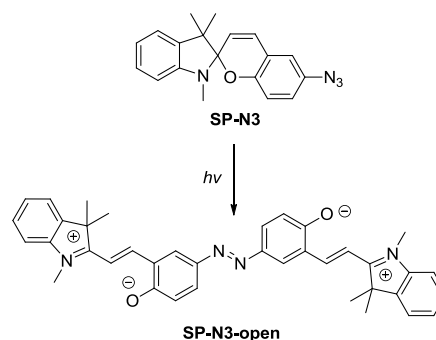


Figure 3. (a) SP-N02 および (b) SP-NH2 (20 μM) を含むアセトニトリル溶液に UV (254 nm) 照射を行った場合の吸収スペクトルの経時変化

SP-N3-open 種の形成は、酸素分子が存在した場合にも抑制されず、選択的に進行する。通常、スピロピラン分子の開環体は、可視光を吸収することにより閉環体に戻る (reversion) ことが知られている。SP-N02 および SP-NH2 分子いずれの場合にも、可視

光を照射すると閉環体への reversion が進行する。しかしながら、SP-N3-open 種は、可視光を照射した場合にも吸収スペクトルの変化は全く見られない。これは、アゾ結合の形成によりスピロピラン上の電子が非局在化することによって考えられる。すなわち、SP-N3-open 種は、可視光吸収による退色などは進行せず、極めて安定な発色種であることが分かった。このような高い光安定性は、紫外線化学センサーとしての重要な性質といえる。



上述のように本研究では、SP-N3 分子を合成し、本分子が紫外線に選択的に応答して発色する性質を示すことを明らかにした。本分子は、可視光や熱などの刺激に対しては極めて安定であり、照射光に含まれる紫外線の光量を吸収スペクトルより正確に定量することが可能である。なお、スピロピランとアゾベンゼンは典型的なフォトクロミック分子であり、幅広く研究がおこなわれているが、これらの分子を複合した分子はこれまで開発された例がない。本研究で得られた成果は、紫外線化学センサー設計に対する方法論の提示にとどまらず、新規光応答性分子の開発に対する重要な指針を示すと考えられる。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 10 件)

- ① Yasuhiro Shiraishi, Yoshinao Matsunaga, Takayuki Hirai, "Phenylbenzoxazole-Amide-Cyclen Linkage as a Ratiometric Fluorescent Receptor for Zn(II) in Water," *The Journal of Physical Chemistry A*, 117, 3387-3395 (2013), 10.1021/jp4013009、査読有
- ② Yasuhiro Shiraishi, Kazuya Tanaka, Takayuki Hirai, "Colorimetric Sensing of Cu(II) in Aqueous Media with a Spiropyran Derivative Based on Oxidative Dehydrogenation Mechanism," *ACS Applied Materials &*

- Interfaces, 5, 3456-3463 (2013), 10.1021/am4005804、査読有
- ③ Yasuhiro Shiraishi, Yoshinao Matsunaga, Prannicha Hongpitakpong, Takayuki Hirai, "A Phenylbenzoxazole-Amide-Azacrown Linkage as a Selective Fluorescent Receptor for Ratiometric Sensing of Pb(II) in Aqueous Media," Chemical Communications, 49, 3434-3436 (2013); 10.1039/C3CC41151F、査読有
- ④ Shigehiro Sumiya, Yasuhiro Shiraishi, Takayuki Hirai, "Mechanism for Different Fluorescence Response of a Coumarin-Amide-Dipicolylamine Linkage to Zn(II) and Cd(II) in Water," The Journal of Physical Chemistry A, 117, 1474-1482 (2013)、査読有
- ⑤ Yasuhiro Shiraishi, Yoshinao Matsunaga, Takayuki Hirai, "Selective Colorimetric Sensing of Co(II) in Aqueous Media with a Spiropyran-Amide-Dipicolylamine Linkage under UV irradiation," Chemical Communications, 48, 5485-5487 (2012); 10.1039/C2CC30258F、査読有
- ⑥ Shigehiro Sumiya, Takayuki Doi, Yasuhiro Shiraishi, Takayuki Hirai, "Colorimetric Sensing of Cyanide Anion in Aqueous Media with a Fluorescein-Spiropyran Conjugate," Tetrahedron, 68, 690-696 (2012)、査読有
- ⑦ Yasuhiro Shiraishi, Shigehiro Sumiya, Kenji Manabe, Takayuki Hirai, "Thermoresponsive Copolymer Containing a Coumarin-Spiropyran Conjugate: Reusable Fluorescent Sensor for Cyanide Anion Detection in Water", ACS Applied Materials & Interfaces, 3, 4649-4656 (2011); 10.1021/am201069n、査読有
- ⑧ Yasuhiro Shiraishi, Chizuru Ichimura, Shigehiro Sumiya, Takayuki Hirai, "Multicolor Fluorescence of a Styrylquinoline Dye Tuned by Metal Cations," Chemistry A European Journal, 17, 8324-8332 (2011); DOI: 10.1002/chem.201101048、査読有
- ⑨ Yasuhiro Shiraishi, Shigehiro Sumiya, and Takayuki Hirai, "Highly Sensitive Cyanide Anion Detection with a Coumarin-Spiropyran Conjugate as a Fluorescent Receptor," Chemical Communications, 47, 4953-4955 (2011): DOI: 10.1039/c1cc10467e、査読有
- ⑩ Shigehiro Sumiya, Takahiro Sugii, Yasuhiro Shiraishi, Takayuki Hirai, "A Benzoxadiazole-Thiourea Conjugate as a Fluorescent Chemodosimeter for Hg(II) in Aqueous Media," Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 219, 154-158 (2011); DOI: 10.1016/j.jphotochem.2011.02.005、査読有
- [学会発表] (計 16 件)
- ① 山本耕平、角谷繁宏、白石康浩、平井隆之, "レゾルフィン色素誘導体による芳香族チオール蛍光センシング," 日本化学会第 93 春季年会, 平成 25 年 3 月 24 日, 滋賀 (立命館大学), 査読無
- ② 松永祥尚、白石康浩、平井隆之, "ベンゾキサゾール-アミド-サイクレン連結分子による Zn(II) イオンの選択的発光検出," 日本化学会第 93 春季年会, 平成 25 年 3 月 24 日, 滋賀 (立命館大学), 査読無
- ③ 角谷繁宏、白石康浩、平井隆之, "Zn(II) および Cd(II) に対するクマリン-アミド-ジピコリルアミン連結分子の多色蛍光応答特性," 日本化学会第 93 春季年会, 平成 25 年 3 月 24 日, 滋賀 (立命館大学), 査読無
- ④ 田中計也、白石康浩、平井隆之, "スピロチオピラン誘導体の光異性化を利用する金ナノ粒子の凝集制御," 日本化学会第 93 春季年会, 平成 25 年 3 月 22 日, 滋賀 (立命館大学), 査読無
- ⑤ 白石康浩、角谷繁宏、平井隆之, "スピロピラン誘導体によるシアン化物イオンの高感度蛍光センシング," 第 31 回溶媒抽出討論会, 平成 24 年 11 月 16 日, 金沢 (石川県文教会館), 査読無
- ⑥ 山本耕平、角谷繁宏、白石康浩、平井隆之, "レゾルフィン色素誘導体による芳香族チオール蛍光センシング," 2012 光化学討論会, 平成 24 年 9 月 12 日, 東京 (東京工業大学), 査読無
- ⑦ 田中計也、白石康浩、平井隆之, "スピロピラン誘導体による酸化的脱水素反応を利用した Cu(II) の発色センシング," 2012 光化学討論会, 平成 24 年 9 月 12 日, 東京 (東京工業大学), 査読無
- ⑧ 角谷繁宏、白石康浩、平井隆之, "スピロピラン誘導体によるシアン化物イオンの蛍光センシング," 2012 光化学討論会, 平成 24 年 9 月 12 日, 東京 (東京工業大学), 査読無
- ⑨ 松永祥尚、白石康浩、平井隆之, "スピロピラン-ピコリルアミン複合体による

Co(II)イオンの選択的発色検出,” 2012 光化学討論会, 平成 24 年 9 月 12 日, 東京 (東京工業大学), 査読無

- ⑩ 松永祥尚、白石康浩、平井隆之, “スピロピラン-ピコリルアミン複合体による Co(II)イオンの選択的発色検出,” 日本化学会第 92 春季年会, 平成 24 年 3 月 28 日, 神奈川 (慶應義塾大学), 査読無
- ⑪ 田中計也、白石康浩、平井隆之, “スピロピラン誘導体による酸化的脱水素反応を利用した Cu(II)の発色センシング,” 日本化学会第 92 春季年会, 平成 24 年 3 月 28 日, 神奈川 (慶應義塾大学), 査読無
- ⑫ 角谷繁宏、道井孝征、白石康浩、平井隆之, “フルオレセイン-スピロピラン複合体による水中シアン化物イオンの発色センシング,” 日本化学会第 92 春季年会, 平成 24 年 3 月 26 日, 神奈川 (慶應義塾大学), 査読無
- ⑬ 角谷繁宏、白石康浩、平井隆之, “スピロピラン結合型感温性高分子による水中シアン化物イオンの高感度蛍光センシング,” 日本化学会第 92 春季年会, 平成 24 年 3 月 25 日, 神奈川 (慶應義塾大学), 査読無
- ⑭ 角谷繁宏、白石康浩、平井隆之, “粘性溶媒中におけるスピロピランのエントロピー駆動型熱異性化,” 2011 光化学討論会, 平成 23 年 9 月 7 日, 宮崎 (宮崎市市河川コンベンションエリア), 査読無
- ⑮ 角谷繁宏、白石康浩、平井隆之, “金属イオンにより誘起されるスチリルキノリン誘導体の多色蛍光特性,” 2011 光化学討論会, 平成 23 年 9 月 6 日, 宮崎 (宮崎市市河川コンベンションエリア), 査読無
- ⑯ 白石康浩、角谷繁宏、平井隆之, “スピロピラン誘導体によるシアン化物イオンの蛍光センシング,” 2011 光化学討論会, 平成 23 年 9 月 7 日, 宮崎 (宮崎市市河川コンベンションエリア), 査読無

[その他]

ホームページ等

<http://www.cheng.es.osaka-u.ac.jp/hirai lab/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

平井 隆之 (HIRAI TAKAYUKI)

大阪大学・太陽エネルギー化学研究センター・教授

研究者番号 : 80208800

(2) 研究分担者

白石 康浩 (SHIRAIISHI YASUHIRO)

大阪大学・太陽エネルギー化学研究センター・准教授

研究者番号 : 70343259