# 製品中の微量水分をピンポイントで検出・可視化する 蛍光性水センサー材料の創製

広島大学大学院先進理工系科学研究科

### 大山 陽介

In order to elucidate a detection mechanism of photo-induced electron transfer (PET)-type fluorescent sensor for water, we have designed and developed anthracene-(aminomethyl)-4-cyanophenylboronic acid (AminoMeCNPhenylB(OH)<sub>2</sub>) TF-2 by the deprotection of pinacol ester (Pin) of anthracene-AminoMeCNPhenylBPin OF-2. For OF-2 the PET takes place from the nitrogen atom of the Amino moiety to the photoexcited fluorophore (anthracene) skeleton in the absence of water, leading to fluorescence quenching (PET active state). When water was added to OF-2 solution, a drastic enhancement of the fluorescence emission is observed due to the formation of the PET inactive (florescent) species OF-2W or OF-2WH by interaction with water molecules which has been determined by H NMR spectral measurements. On the other hand, even in the absence of water TF-2 exhibits intense fluorescence emission and the addition of water to TF-2 solution shows a negligible change in the fluorescence intensity. The <sup>1</sup>H NMR spectrum of TF-2 solution without the addition of water clearly indicated the formation of PET inactive (florescent) species TF-2H by the intramolecular OH···N hydrogen bonding between the hydroxyl group of B(OH), moiety and the nitrogen atom of the Amino moiety. For TF-2 the single-crystal X-ray structural analysis as well as density functional theory (DFT) calculations revealed the existence of the intramolecular OH···N hydrogen bonding, that is, the formation of TF-2H. Interestingly, the <sup>1</sup>H NMR spectra of TF-2 solution with the addition of water showed the existence of the PET inactive (florescent) species TF-2W or TF-2WH by interaction with water molecules, as with the cases of OF-2. Consequently, it was found that for the PET-type fluorescent sensor based on anthracene-AminoMeCNPhenylBPin structure, the BPin moiety is essential not only to active the PET in the absence of water, leading to fluorescence quenching, but also to form the PET inactive (florescent) species upon the addition of water. This work provides a direction in molecular design toward creating an effective PET-type fluorescent sensor for water as well as a conclusive detection mechanism of anthracene-AminoMeCNPhenylBPin structure for water.

#### 1. 緒 言

2019年末に発生し、世界各国へ急速に拡散した新型コ ロナウイルス (SARS-CoV-2) は、人々に死の恐怖をもた らす新型コロナウイルス感染症(COVID-19)を発症させ、 生活に極度の不安とストレスを与えただけでなく、著しい 社会経済活動の停滞を招き世界を激変させた。感染性ウイ ルスは、感染者による咳やくしゃみから発生する飛沫とと もに空気中に放出され、非感染者がそのウイルスを含んだ 飛沫を鼻や口などから吸い込んで感染する(第一感染経路)。 飛沫感染防護用のフェイスシールドやパーティションに付 着した飛沫を裸眼で目視することができれば、迅速かつ的 確に飛沫を拭き取る(ウイルスを除去する)ことができる。 しかしながら、ウイルスを含む飛沫の大きさは5ミクロン 以上であるが、実際に飛沫を裸眼で目視することは困難で ある。一方で、飛沫成分の90%以上が水分であることから、 水を可視化する技術や手法は、ウイルスを含む飛沫を検出 するための有用な手段である。したがって、水分子を認識



Development of fluorescent materials for visualization and detection of a trace amount of water in products

Yousuke Ooyama

Graduate School of Advanced Science and Engineering, Hiroshima University

することで蛍光強度が増大する、あるいは蛍光発光波長が変化する蛍光性色素(蛍光性水センサー)を開発することができれば、試料中や表面の微量水分を迅速、高感度かつ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・可視化材料の創製を図れるものと期待できる¹)。

そこで、我々は微量水分を検出・定量・可視化する蛍光 性水センサーの分子設計において、蛍光性色素の光誘起電 子移動 (Photo-induced Electron Transfer: PET) 特性に着 目した。PETとは、光励起された蛍光発光母体とその近 傍に存在する電子供与部あるいは電子受容部との間での電 子移動過程を意味する<sup>2)</sup>。一般的なPET型蛍光性センサ ーは、アントラセンなどの蛍光発光母体にスペーサー(メ チレン基:-CH2-など)を挟んでアミノ基のような電子供 与部兼カチオン結合部位(レセプター)で構成される"蛍光 発光母体-スペーサー-レセプター"構造である。すなわち、 PET型蛍光性センサーを分子設計する上で重要なポイン トとして、PETを発現させるためには、蛍光発光母体と 電子供与部の間にスペーサーを導入することが必要である。 PET に基づいたカチオン種の検出メカニズムをFig. 1 に 示す。カチオン種が存在しないFig. 1aの場合、電子供与 部位(アミノ基)から光励起された蛍光発光母体へと電子が 移動し、蛍光発光を示さない(PET活性状態)。一方、カ チオン種が存在する Fig. 1b の場合、カチオン種が付加し た電子供与部位(アミノ基)から光励起蛍光発光母体のアン

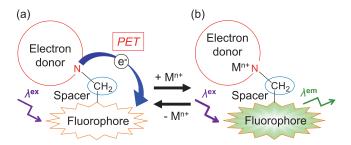


Fig. 1 Mechanisms of PET-type fluorescent sensors for detection of cations: (a) PET active state (non fluorescence) and (b) PET inactive state (fluorescence).

トラセンへと電子が移動することができず、その結果として、光励起蛍光発光母体が基底状態へと失活する際に蛍光発光を示す(PET不活性状態)。

これまでに我々は、溶媒中の微量水分を検出・定量化 かつ可視化できるPET型蛍光性水センサーとして、アン トラセン-(アミノメチル)-4-シアノフェニルボロン酸ピナコー ルエステル(Anthracene-AminoMeCNPhenylBPin) 構造の OF-2 を分子設計・合成し、PET 活性状態 (無蛍光性) の OF-2 が水分子と接触することでPET不活性状態(蛍光性) のOF-2WあるいはOF-2WHを形成することを明らかに した (Fig. 2a)。すなわち、無蛍光性の **OF-2** 溶液に水を 添加すると蛍光性のOF-2WあるいはOF-2WH溶液へと 変化し、その後除水することで無蛍光性のOF-2溶液に戻 る可逆な蛍光スイッチング特性を示す。さらに、OF-2の 水分検出限界(DL)は0.008wt%と低く、電気化学分析の カール・フィッシャー法のDL値に匹敵しており、OF-2 は蛍光増強システムに基づいた微量水分検出用蛍光性水セ ンサーとして機能することを実証した 3-6)。 そこで本研究 では、Anthracene-AminoMeCNPhenylBPin 構造を有す

る PET 型蛍光性水センサーのセンシングメカニズムを徹底的に解明し、得られた知見に基づいて蛍光性水センサー材料を創製することを目的として、 $\mathbf{OF-2}$ のボロン酸エステル (BPin) をボロン酸 (B  $(\mathrm{OH_2})$ ) に変換した Anthracene-AminoMeCNPhenylB  $(\mathrm{OH_2})$  構造の  $\mathbf{TF-2}$  (Fig. 2b) を分子設計・合成し、水分に対する蛍光センシング特性を調査した $^{70}$ 。

#### 2. 方法

#### 2.1. TF-2 の合成

**OF-2**(0.100 g, 0.216 mmol) のエタノール(12 mL) /水(4 mL) 溶液を室温で 4 日間暗所に放置した。反応混合物を濾過して、**TF-2**(0.055 g、収率 67%) を白色固体として得た。**TF-2** の生成は、FT-IR、 $^1$ Hと $^{13}$ C NMR 測定およびHRMS分析から確認した。

#### 2.2. TF-2の単結晶作製

**TF-2**の単結晶は、25% (v/v) アセトニトリル/水混合溶媒に溶解させた**OF-2**溶液を室温で数日間暗所に静置することでピナコールエステルの脱保護を経て、無色のブロック結晶として得ることができた。

#### 3. 結果

#### 3.1. TF-2の単結晶 X 線構造解析

TF-2の単結晶 X 線構造解析から、TF-2のホウ素 (B) 原子と窒素 (N) 原子間の原子間距離は 3.294 Åであり、これは通常のB-N結合長  $^{8.9}$ の 1.57-2.91 Åよりも著しく長いことから TF-2ではB-N結合の形成は見られない。一方、B (OH)  $_2$ の水酸 (OH) 基とアミノ部位の窒素原子間で分子内OH···N水素結合 (O(2) H (2) ···N(1) 角度 =  $169^\circ$ , O(2)

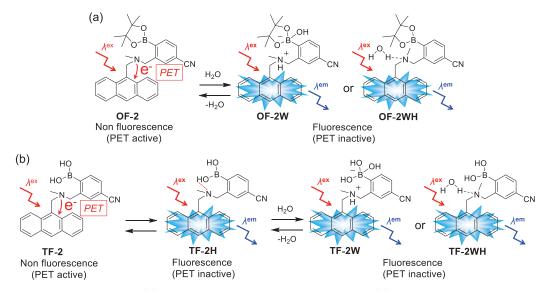


Fig. 2 Mechanisms of (a) PET-type fluorescent sensor OF-2 and (b) TF-2 for detection of water in organic solvents.

…N (1) 距離 = 2.703 Å) を形成して TF-2H の状態で存在いることがわかった (Fig. 3a)。さらに、隣接する TF-2分子は、B (OH) $_2$ の OH 基とシアノ (CN) 基の窒素原子間で分子間 OH…N 水素結合 (O (1) H (1) …N (2)\*角度 = 168°, O (1) …N (2)\*距離 = 2.883 Å) により連結した一次元分子鎖を構築していた (Fig. 4)。B3LYP/6-31G (d, p) レベルでの密度汎関数理論 (Density Functional Theo: DFT) 計算から、TF-2 および OF-2 のホウ素原子と窒素原子間の原子間距離はそれぞれ 3.329 Åと 3.224 Åであり (Fig. 3b, c)、さらにTF-2 では、分子内 OH…N 水素結合 (O (2) H (2) …N (1) 角度 = 159°, O (2) …N (1) 距離 = 2.724 Å) の形成が示唆された。これらの結果から、TF-2 と OF-2 の両方においてB-N結合は形成されておらず、一方で、TF-2 では分子内OH…N 水素結合を形成していることが明らかとなった。

#### 3.2. TF-2の水に対する蛍光センシング特性

TF-2の水に対する光学センシング特性は、低極性の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、様々な水分濃度 (10wt%以下の含水量領域)のTF-2溶液中の光吸収および蛍光スペクトル測定から調査した (Figs. 5-7)。OF-2の場合と同様に (Fig. 5a)、使用した3つ全ての溶媒において、TF-2の光吸収スペクトルでは、300~400nmにアントラセン骨格由来の振動構造を有する光吸収帯を示し、水分濃度の増大に伴い吸光度とスペクトルの形状にほとんど変化は見られなかった (Figs. 5c, 6a, 7a)。一方、溶媒中の水に対するTF-2の蛍光センシング特性は、OF-2の場合とは全く異なっていた。無水アセトニトリルおよびTHF中のOF-2の蛍光スペクトルでは、PET活性状態のアントラセン骨

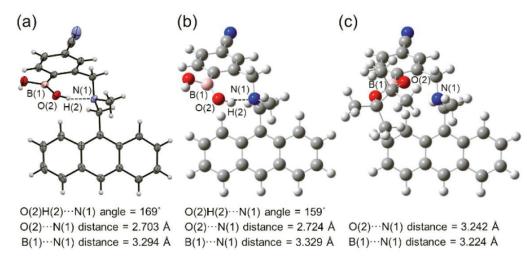


Fig. 3 (a) Crystal structure of TF-2 and optimized geometries of (b) TF-2 and (c) OF-2 derived from DFT calculations at the B3LYP/6-31G (d, p) level.

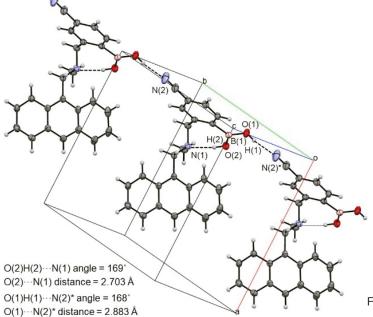


Fig. 4 Crystal packing and hydrogen bonding patterns of TF-2.

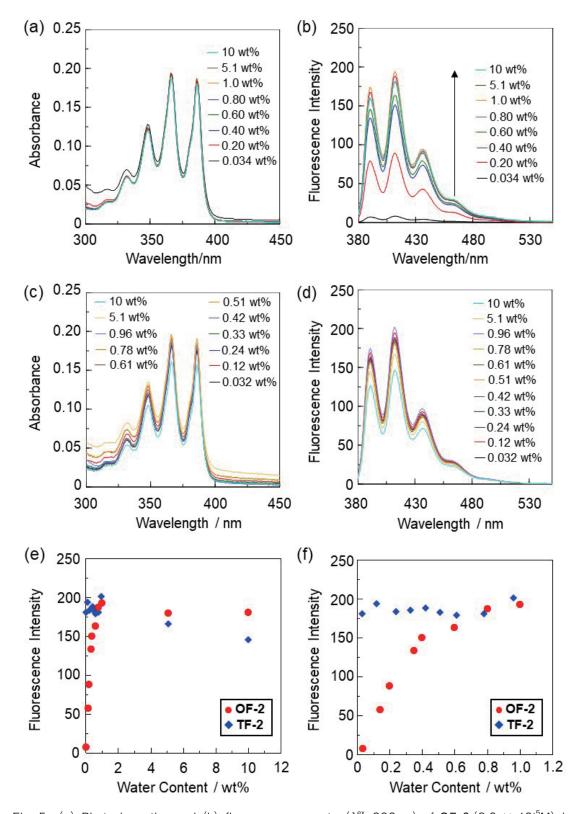


Fig. 5 (a) Photoabsorption and (b) fluorescence spectra ( $\lambda^{ex}$ =366nm) of OF-2 (2.0 × 10<sup>-5</sup>M) in acetonitrile containing water (0.034–10wt%). (c) Photoabsorption and (d) fluorescence spectra ( $\lambda^{ex}$ =366nm) of TF-2 (2.0 × 10<sup>-5</sup>M) in acetonitrile containing water (0.032-10wt%). Fluorescence peak intensity at around 415–420nm of OF-2 and TF-2 ( $\lambda^{ex}$ =366nm) as a function of water content below (e) 10wt% and (f) 1.0wt% in acetonitrile.

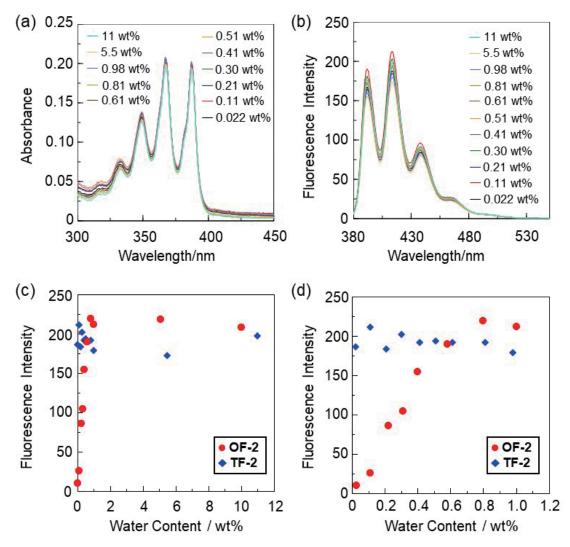


Fig. 6 (a) Photoabsorption and (b) fluorescence spectra ( $\lambda^{\text{ex}}$ =366nm) of TF-2 (2.0 × 10<sup>-5</sup>M) in THF containing water (0.022–11wt%). Fluorescence peak intensity at around 415–420nm of OF-2 and TF-2 ( $\lambda^{\text{ex}}$ =366nm) as a function of water content below (c) 11wt% and (d) 1.0wt% in THF.

格に由来する振動構造を有する微弱な蛍光発光帯が400~ 500 nm (蛍光極大波長λ<sup>fl</sup> max = 約 420 nm) に出現した (Figs. 5b)。OF-2 溶液の水分濃度の増加に伴い、水分子との相 互作用によるPET不活性種OF-2WまたはOF-2WHを 形成 (<sup>1</sup>H NMR 測定から確認) することで (Figs. 2a)、アン トラセン骨格に由来する蛍光発光帯の強度の著しい増大 が観察された。OF-2の水分量にする最大蛍光強度 ( $\lambda^{\text{fl}}_{\text{max}}$ = 約 420 nm) のプロットから、1.0 wt%以下の低水分領域で は水分含有量の増加に伴って蛍光強度がほぼ直線的に増 加することがわかった (Figs. 5f, 6d)。実際に、アセトニ トリルとTHFのプロットは、ほぼ原点を通る直線であり、 水分含有量が1.0wt%になると蛍光強度は飽和に達した (Figs. 5e, 6c)。一方、無水エタノール中のOF-2の蛍光 強度は、無水アセトニトリルおよびTHF中での蛍光強度 よりも強い (Figs. 7c, d)。これは、エタノール分子との分 子間OH…N水素結合によるOF-2EtOHの形成によるPET

抑制に起因していると考えられる。

一方、TF-2 は、無水 THF、アセトニトリル、エタノール(それぞれ含水量が0.034wt%,0.022wt%,0.045wt%) 中のすべてにおいて、アントラセン骨格に由来する振動構造を有する強い蛍光発光帯 ( $\lambda^n_{max}$ =約 415 nm)を示す。無水エタノール中の TF-2の蛍光強度は、無水アセトニトリルおよび THFに比べて比較的弱く、無水エタノール中の OF-2の蛍光強度と同程度であった (Figs. 5d, 6b, 7b)。ここで特記すべきは、無水アセトニトリルまたは THF中の TF-2の蛍光強度が、水分含有量 1.0wt%のアセトニトリルまたは THF中の OF-2の蛍光強度に匹敵することである (Figs. 5f, 6d)。さらに、TH-2において、アセトニトリルおよび THF中の水に対する蛍光応答性が弱いのとは対照的に、エタノール中では 1.0wt%以下の低水分領域において水分含有量の増加に伴い蛍光強度が著しく増大した。この TF-2のエタノール中での蛍光発光挙動は、OF-2に

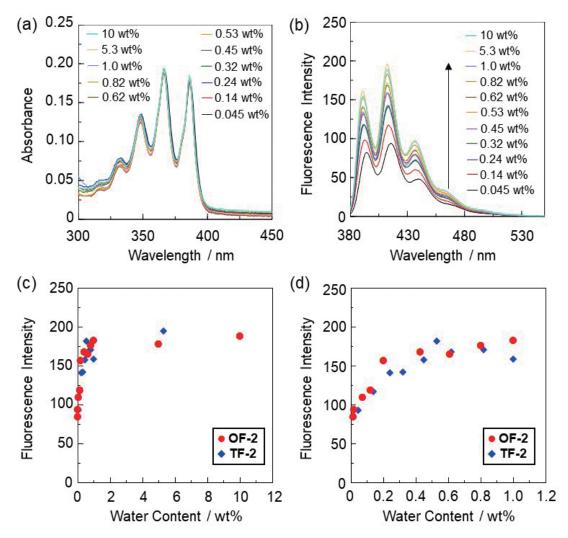


Fig. 7 (a) Photoabsorption and (b) fluorescence spectra ( $\lambda^{ex}$ =366nm) of TF-2 (2.0 × 10<sup>-5</sup>M) in ethanol containing water (0.045-10wt%). Fluorescence peak intensity at around 415-420nm of OF-2 and TF-2 ( $\lambda^{ex}$ =366nm) as a function of water content below (c) 10wt% and (d) 1.0wt% in ethanol.

おいて観察されたものとよく似ている。実際に、無水アセトニトリル中のTF-2の蛍光量子収率 ( $\Phi_n$ ) は 19%であり、無水アセトニトリル中のOF-2の $\Phi_n$ 値 (<2.0%) よりも著しく高い。一方、含水量 1.0wt%のアセトニトリル中でのOF-2と TF-2の  $\Phi_n$ 値は、それぞれ 13%と 14%であり同程度であった。これらの結果は、無水非プロトン性溶媒中では TF-2H、水分含有溶媒中では TF-2W または TF-2WH、エタノール中では TF-2EtOH などの PET 不活性 (蛍光発光性) 体を形成しており、さらに、TF-2W または TF-2WHは TF-2EtOHに比べて PET を効果的に抑制していることを強く示唆している (Fig. 2b)。

分子内水素結合と分子間水素結合間での変化がTF-2の 蛍光発光特性に及ぼす影響をさらに調査するために、アセトニトリルとエタノールの混合溶媒中におけるTF-2の光 吸収と蛍光スペクトル測定を行った。混合溶媒中のエタノ ール含有量の増加に伴い吸収スペクトルは殆ど変化しない が(Fig. 8a)、対応する蛍光スペクトルでは蛍光強度の減少が見られた(Fig. 8b)。エタノール含有量に対する最大蛍光強度( $\lambda^{\rm H}_{\rm max}$ =約415 nm)のプロットから、混合溶媒中のエタノール含有量が50 wt%に達すると蛍光強度が飽和することがわかった(Fig. 8b inset)。したがって、TF-2の光吸収および蛍光スペクトル測定ならびに単結晶 X 線構造解析から、エタノールと分子間水素結合を形成した TF-2HのほうがPETを効果的に抑制し、一方で、TF-2HのPET抑制の程度は、水分子との相互作用により形成される PET不活性種 TF-2W または TF-2WHと同程度あることが明らかとなった。

**TF-2**のPET特性と蛍光発光特性との関係をさらに明らかにするために、酸としてトリフルオロ酢酸 ( $CF_3COOH$ ) および塩基としてトリエチルアミン ( $N(C_2H_5)_3$ ) を添加した **OF-2** および **OF-2** のアセトニトリル溶液の光吸収と蛍

光スペクトル測定を行った (Fig. 9)。 TF-2 溶液の光吸収スペクトルは、N  $(C_2H_5)_3$  を添加しても殆ど変化しないが、CF $_3$ COOHを添加すると吸光度が減少した (Fig. 9a)。対応する蛍光スペクトルでは、TF-2 溶液にCF $_3$ COOHを添加すると蛍光強度の著しい増大が引き起こされ、一方で、N  $(C_2H_5)_3$  の添加では蛍光強度の劇的な減少が観測された (Fig. 9b)。実際に、CF $_3$ COOH を添加したTF-2のアセトニトリル溶液の $\Phi_n$ 値 (47%) は、TF-2の中性アセトニトリル溶液 (含水量 0.034wt%)の $\Phi_n$ 6 (19%) よりも高く、一方で、N  $(C_2H_5)_3$  を添加した TF-2 のアセトニトリル溶液の $\Phi_n$ 6 は 2.0%未満であった。したがって、これらの結果は、TF-2 溶液への CF $_3$ COOH の添加に伴う蛍光強

度の増大は、アミノ部位がプロトン化されたPET不活性種 TF-2Pの形成に起因していることを示唆している。一方、N  $(C_2H_5)_3$ を TF-2溶液に添加すると、B  $(OH)_2$ とアミノ部位間の分子内 OH ··· N 水素結合が解離し、PET 活性種 TF-2 が形成される。 TF-2 における  $CF_3$  COOH によるアミノ部位のプロトン化とN  $(C_2H_5)_3$  による分子内水素結合の解離を支持する他の実験結果として、OF-2 のアセトニトリル溶液に  $CF_3$  COOH を添加すると著しい蛍光強度の増大が観測されたことから、アミノ部位がプロトン化された PET 不活性種 OF-2P の形成が示唆され、一方で、N  $(C_2H_5)_3$  を添加した場合では蛍光強度の顕著な変化は観測されなかった。この結果は明らかに、B  $(OH)_2$  を有してい

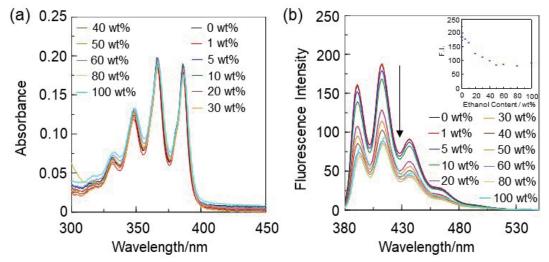


Fig. 8 (a) Photoabsorption and (b) fluorescence spectra ( $\lambda^{ex}$ =366nm) of TF-2 (2.0 × 10<sup>-5</sup>M) in a mixture of acetonitrile and ethanol (0-100wt% for ethanol content); the inset in (b) shows the fluorescence peak intensity at around 415nm of TF-2 ( $\lambda^{ex}$ =366nm) as a function of ethanol content in a mixture of acetonitrile and ethanol.

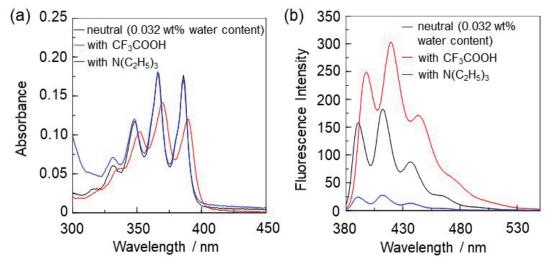


Fig. 9 (a) Photoabsorption and (b) fluorescence spectra ( $\lambda^{\rm ex}$ =366nm) of TF-2 (2.0 × 10<sup>-5</sup>M) in neutral acetonitrile (0.032wt% water content) and in acetonitrile containing trifluoroacetic acid (0.2M) or triethylamine 0.2M).

ない OF-2 が分子内 OH…N 水素結合を形成できない事実に 起因している。

## 3. 3. <sup>1</sup> H NMR スペクトル測定による様々な条件下での**TF-2** 化学種の同定

中、 $CF_3COOH$ または $N(C_2H_5)_3$ を添加したアセトニトリル $-d_3$ 中で行った(Figs. 10, 11)。OF-2の場合と比較して、水を添加しないアセトニトリル $-d_3$ (含水量 0.013wt%)中でのTF-2の $^1H$  NMR スペクトルにおいて、フェニル基の $H_k$ 、アントラセン骨格の $H_d$ およびメチレンの $H_c$ のシグナルの低磁場シフトとアントラセン骨格の $H_e$ および $H_g$ のシグナルの高磁場シフトが観測された(Fig. 10a)。 特に、メチレンの $H_c$ のシグナルの顕著な低磁場シフトは、 $B(OH)_2$ の OH 基と窒素原子間で分子内 OH  $\cdots$ N 水素結合を形成して

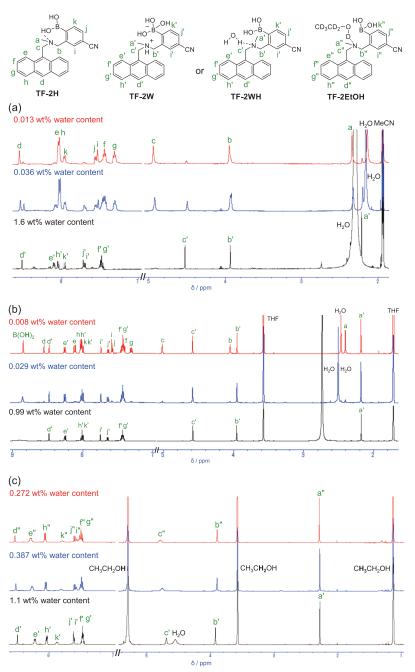


Fig. 10  $^{1}$ H NMR spectra of TF-2 (2.0  $\times$  10 $^{-2}$ M) in (a) acetonitrile– $d_3$  with 0.013wt%, 0.036wt% and 1.6wt% water content, (b) THF- $d_8$  with 0.008wt%, 0.029wt% and 0.99wt% water content, and (c) ethanol– $d_6$  with 0.272wt%, 0.387wt% and 1.1wt% water content.

いる化学種 TF-2Hが存在していることを示している。このことは、TF-2 の単結晶 X 線構造解析からも示唆されている (Fig. 3a)。 $B(OH)_2$  のプロトンのシグナルは、水を添加しないアセトニトリル $-d_3$  中での TF-2 の  $^1$ H NMRスペクトルでは観察されなかった。この結果は、単結晶 X 線構造解析からの  $B(OH)_2$  と隣接分子の CN 基間で分子間 OH…N 水素結合を形成している事実を考慮すると (Fig. 4)、分子内 OH…N 水素結合だけでなく、TF-2 の  $B(OH)_2$  とアセトニトリル溶媒の CN 基間での分子間 OH…N 水素結合の形成に起因していると考えられる。

興味深いことに、含水量が 0.036 wt% のアセトニトリル  $-d_3$ 中での**TF-2**の <sup>1</sup>H NMR スペクトルにおいて、水を 添加しない場合と比較して、脂肪族領域と芳香族領域の両 方でいくつかの追加のシグナルが観測され、TF-2Hだけ でなく他の化学種の存在が示唆された。さらに、含有量が 1.6wt%のアセトニトリル- $d_3$ 中での**TF-2**の<sup>1</sup>H NMRス ペクトルでは、水を添加しない場合と比較して、アントラ セン骨格のH<sub>d</sub>、メチルとメチレンのH<sub>a</sub>およびH<sub>c</sub>のシグナ ルは高磁場シフトを示し、フェニル基のH<sub>i</sub>とH<sub>i</sub>およびア ントラセン骨格のH。のシグナルは低磁場シフトを示した。 実際に、水を添加したアセトニトリル $-d_3$ 中での**TF-2**の  $^{1}$ H NMRスペクトルは、水を添加したアセトニトリル $-d_{3}$ 中でのOF-2の<sup>1</sup>H NMRスペクトルと非常によく似てお り、この結果は水分子との相互作用による PET 不活性種 TF-2W またはTF-2WHの形成を示唆している(Fig. 2b)。 一方、特記すべきは、TH-2のB(OH)<sub>2</sub>のプロトン のシグナルが、水を添加していないTHF-d<sub>8</sub>(含水量 0.008wt%) 中の**TF-2** の <sup>1</sup>H NMRスペクトルにおいて観

察されたことである (Fig. 10b)。これは、アセトニトリルー $d_3$ 中での TF-2 の場合とは異なり、 $B(OH)_2$  と THF分子との相互作用が存在していないことに起因していると考えられる。一方、Yatsimirskyらは、DMSO- $d_6$  などの極性溶媒中においても、分子内OH···N水素結合を形成した  $B(OH)_2$  のプロトンに対するシグナルが観測されており、その結果として PET の抑制を引き起こすことを報告している  $^{10}$  。この事実は、無水の THF- $d_8$  中においては TF-2H が存在していることを示唆している。アセトニトリルー $d_3$  中での TF-2 の場合と同様に、TF-2 の THF- $d_8$  溶液に水を添加すると、脂肪族および芳香族プロトンのシグナルのシフトと  $B(OH)_2$  のプロトンのシグナルの消失が観測され、この結果は、TF-2W または TF-2WH が生成したことを示している。

水を添加していないエタノールー $d_6$  (含水量 0.272 wt%) 中での TF-2 の  $^1$ H NMR スペクトルでは、水を添加しないアセトニトリルー $d_3$  中での TF-2 の場合と比較して、フェニル基の  $H_k$  とメチレンの  $H_c$  のシグナルは高磁場シフトを示し、アントラセン骨格の  $H_c$  と  $H_g$  のシグナルは低磁場シフトを示した (Fig. 10c)。この結果は、エタノール分子の OH基と TF-2 のアミノ部位の窒素原子間での分子間 OH…N 水素結合による PET 不活性種 TF-2 EtOH の形成を示唆している。一方、 $B(OH)_2$  のプロトンのシグナルは、水を添加しないエタノールー $d_6$  中の TF-2 の  $^1$ H NMR スペクトルスペクトルでは観察されなかった。これは、TF-2 の  $B(OH)_2$  とエタノール分子間での分子間 BOH の TF-2 の形成によるものと考えられる。一方、含水量が 1.1 wt% のエタノールー $d_6$  中の TF-2 の  $^1$ H NMR スペクトル

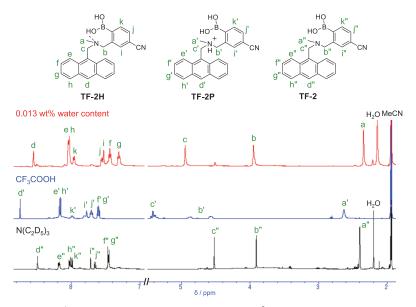


Fig. 11  $^{1}$ H NMR spectra of TF-2 (2.0  $\times$  10 $^{-2}$ M) in acetonitrile- $d_3$  with 0.013wt% water content, CF<sub>3</sub>COOH (2.0 M), and N(C<sub>2</sub>D<sub>5</sub>)<sub>3</sub> (2.0M).

の化学シフトは水を添加しない場合とはわずかに異なっており、この結果から水分子との相互作用によるPET不活性種 TF-2W または TF-2WHの形成が示唆される。興味深いことに、アセトニトリル $-d_3$ とエタノール $-d_6$ の 50/50wt%混合溶媒中の TF-2の  $^1$ H NMR スペクトルは、水を添加していないエタノール $-d_6$ の場合と似ており、このことは、TF-2のアセトニトリル溶液にエタノールを添加すると、分子内 OH…N 水素結合から分子間 OH…N 水素結合への変化、すなわち TF-2H から TF-2EtOHへの変化が引き起こされることを示している。

一方、TF-2のアセトニトリル-d<sub>3</sub>溶液にCF<sub>3</sub>COOH を添加すると、<sup>1</sup>H NMRスペクトルのすべてのプロトン のシグナルが低磁場シフトした。これは、アミノ部位が プロトン化されたPET不活性種TF-2Pの形成に起因し ている (Fig. 11)。一方、 $\mathsf{TF-2}$ のアセトニトリル $-d_3$ 溶 液にN(C<sub>2</sub>D<sub>5</sub>)<sub>3</sub>を添加した場合、<sup>1</sup>H NMRスペクトルの すべてのプロトンのシグナルが高磁場シフトした。この 結果は、TF-2溶液に $N(C_2D_5)_3$ のような塩基を添加す ると、TF-2のB(OH)2とアミノ部位の窒素原子間での 分子内OH···N水素結合が解離し、PET活性種TF-2が 形成していることを示唆している(Fig. 2b)。実際に、水、  $CF_3COOH$  または $N(C_2D_5)_3$  の添加前後の TF-2 溶液の  $^1H$ NMRスペクトルの化学シフトは、水、CF<sub>3</sub>COOHまたは  $N(C_2D_5)_3$ の添加前後の**TF-2**の蛍光発光特性とよく一致 している。これらの実験結果は、無水条件下ではPET不 活性種TF-2H、水存在下ではPET不活性種TF-2Wま たはTF-2WH、酸性条件下ではPET強不活性種TF-2P、 および塩基性条件下ではPET活性種TF-2がそれぞれ形 成されていることを強く示している。実際に、TF-2Hの 蛍光強度は、TF-2WまたはTF-2WHの蛍光強度とほぼ 同程度であるが、TF-2EtOHよりも強く、一方でTF-2P よりも弱いことから、これらの結果は、B(OH)<sub>2</sub>、水、ア ルコール、およびプロトン供与体であるブレンステッド酸 (CF<sub>3</sub>COOHなど)とアミノ部位間での相互作用の程度に応 じて、PET不活性種間においてPETの抑制の程度に違い があることも示唆している。

さらに、水分子との相互作用によるPET不活性な分子内OH···N水素結合構造TF-2H、双性イオン構造TF-2Wおよび水素結合構造TF-2WHの形成を調べるために、水添加前後のアセトニトリル $-d_3$ およびTHF- $d_8$ 中のTF-2の $^{11}$ B NMRスペクトル測定を行った。水を添加していないアセトニトリル $-d_3$ およびTHF- $d_8$ (含水量がそれぞれ0.013wt%および0.008wt%)中のTF-2の $^{11}$ B NMRスペクトルでは、2つの $^{11}$ Bシグナルが観測された:15ppm付近の $^{11}$ Bシグナルは、水素結合を形成しているB(OH) $_2$ を有する化学種TF-2HまたはB-N配位した四面体平面構造種に帰属可能であるが、 $^{1}$ H NMRスペクトルおよび単結晶 X

線構造解析の結果と一致していない。一方、30ppm付近 の<sup>11</sup>Bシグナルは、非配位の三方平面ホウ素種に帰属する ことができる。実際に、アセトニトリル $-d_3$ 中の**TF-2**の <sup>11</sup>B NMRスペクトルスペクトルでは、15ppm付近の <sup>11</sup>B シグナルは30ppm付近の<sup>11</sup>Bシグナルよりも強いが、前 者は水分含有量の増加に伴い弱くなった。一方、水を添加 したアセトニトリル- $d_3$ およびTHF- $d_8$ (約1.0wt%の含 有量) 中の TF-2 の <sup>11</sup>B NMR スペクトルは、約 30 ppm に 唯一の <sup>11</sup>B シグナルを示した。さらに、CF<sub>3</sub>COOH あるい は $N(C_2D_5)_3$ を添加した場合も、約30ppmに唯一の $^{11}B$ シ グナルを示した。この結果は、<sup>1</sup>H NMRスペクトル測定(Fig. 11) からも示唆されたように、未配位の三方平面ホウ素種 に由来する TF-2Pと TF-2 が存在していることを示して いる。したがって、水を添加した溶液中においては、双生 イオン構造TF-2Wとしてではなく、水素結合構造TF-2WHとして存在しているものと考えられる。TF-2WH またはTF-2Wの形成、および無水条件下でのTF-2Hの 存在を確認するためにはさらなる研究が必要であるが、本 研究結果から Anthracene-AminoMeCNPhenylBPin 構造 のPET型蛍光性センサーにおいて、BPinは、水の不在 下でPETを活性化して蛍光消光を引き起こすだけでなく、 水の添加に伴いPET不活性(蛍光発光)体を形成するため に必要不可欠な部位であることが明らかとなった。

#### 4. 考 察

本研究では、アントラセン-(アミノメチル)-4-シア ノフェニルボロン酸ピナコールエステル (Anthracene-AminoMeCNPhenylBPin) 構造を有する光誘起電子移 動(PET)型蛍光水センサーOF-2の水分検出メカニ ズムを解明するために、OF-2のボロン酸エステル (BPin)をボロン酸(B(OH)<sub>2</sub>)に変換したAnthracene-AminoMeCNPhenylB (OH<sub>2</sub>) 構造の TF-2 を分子設計・合 成し、水分に対する蛍光センシング特性を調査した。水 が存在しない場合、OF-2溶液の蛍光発光性は、アミノ 部位の窒素原子から光励起されたアントラセン骨格への PETにより著しく消光されている。一方で、TF-2溶液 は、B(OH)2の水酸(OH)基とアミノ部位の窒素原子との 間の分子内OH…N水素結合による PET不活性(蛍光発光) 体を形成しており、強い蛍光発光性を示した。OF-2溶 液に水を加えると、水分子との相互作用によるPET不活 性(蛍光発光)体を形成することで、蛍光発光性の著しい 増大が観察される。一方、TF-2溶液では、水の添加に よる蛍光強度の変化はほとんど見られなかったが、水分 子との相互作用によるPET不活性(蛍光発光)体が形成 されていることがわかった。したがって、Anthracene-AminoMeCNPhenylBPin構造を有するPET型蛍光性セ ンサーにおいて、BPinは、水の不在下で PET を活性化 して蛍光消光を引き起こすだけでなく、水の添加に伴い PET 不活性 (蛍光発光) 体を形成するために必要不可欠な 部位であることが明らかとなった。このように本研究では、 Anthracene-AminoMeCNPhenylBPin 構造の水分検出メカニズムを徹底解明することで、高感度な PET 型蛍光性 水センサーの開発のための有用な分子設計指針を提供する ことができた。

#### 5. 総 括

本研究課題で得られた知見に基づいて、PET型蛍光性水センサーを酸化チタン (TiO<sub>2</sub>) に吸着あるいはポリマーに分散させたフィルムの作製および基板表面へ固定化し、水分に対する光応答性を調査することで、製品中や表面に存在する水分をピンポイントで検出および裸眼で目視できる光応答性材料の創製を図りたい。例えば蛍光性水センサーを吸着させたTiO<sub>2</sub> 微粒子を作製することができれば、TiO<sub>2</sub> を含む化粧品 (ファンデーション、日焼け止めクリームおよびパックなど)の製造過程における水分の分散状況をリアルタイムでモニタリングできる解析方法や、製品中における水分の分散状況や肌へ塗った際の広がり(塗ムラ)を追跡する試験手法など、化粧品中および表面の水分をピンポイントで検出・可視化する分析技術を提供できるものと考えている。

#### (引用文献)

- H. S. Jung, P. Verwilst, W. Y. Kim, J. S. Kim, *Chem. Soc. Rev.*, 2016, 45, 1242–1256.
- 2) F. Jacob, *Molecular Fluorescence* (Ed. B. Valeur), WILEY-VCH, Weinheim, **2002**, Chap. 10, pp. 273–350.
- 3) Y. Ooyama, Sustainable and Functional Redox Chemistry, ed. Inagi, S., the Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK, **2022**, Chap.13, pp. 300-330.
- 4) T. Fumoto, S. Miho, Y. Mise, K. Imato, Y. Ooyama, *RSC. Adv.*, **2021**, 11, 17046–17050.
- S. Miho, T. Fumoto, Y. Mise, K. Imato, S. Akiyama,
   M. Ishida, Y. Ooyama, *Mater. Adv.*, 2021, 2, 7662-7670.
- 6) S. Miho, K. Imato and Y. Ooyama, *RSC*. *Adv.*, **2022**, *12*, 25687–25696.
- 7) T. Fumoto, K. Imato, Y. Ooyama, *New, J. Chem.*, **2022**, *46*, 21037–21046.
- M. A. Dvorak, R. S. Ford, R. D. Suenram, F. J. Lovas, K. R. Leopold, J. Am. Chem. Soc., 1992, 114, 108-115.
- 9) M. Asakura, M. Ōki, S. Toyota, *Organometallics*, **2000**, *19*, 206–208.
- 10) L. R. Ortega-Valdovinos, J. Valdes-Garciía, I. J. Bazany-Rodríguez, J. C. Lugo-González, A. Dorazco-González, A. K. Yatsimirsky, New J. Chem., 2021, 45, 15618-15628.