

2023年3月31日

研究題目：水を蛍光発光により検出可視化する機能性色素材料の創製

研究代表者： 大山 陽介

所属機関・職名：広島大学 大学院先進理工系科学研究科・教授

## 研究背景

固体、液体、気体中に含まれる水分を検出・定量・可視化できる分析法の確立と水分検出材料の創製は、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。水分子を認識することで蛍光発光性が発現する蛍光性色素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、視認も可能な水分可視化材料の創製と水分検出・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。これまでに本研究代表者は、溶媒中の微量水分を検出・定量化かつ可視化できる光誘起電子移動 (PET) 型蛍光性水センサーとして **OF-2** を分子設計・合成し、無蛍光性の (PET 活性な) センサー **OF-2** が水分子と接触することで蛍光性の (PET 不活性な) イオン体 **OF-2a** を形成することを明らかにした (図 1)。さらに、**OF-2** の水分検出限界 (DL) は 0.008 wt% 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。

PET型蛍光性水センサーと水分子との反応

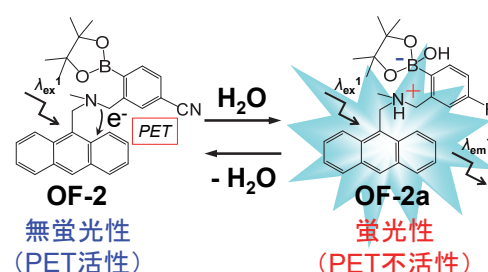


図 1. 本研究で使用する光誘起電子移動 (PET)型蛍光性水センサー

## 研究目的

2019 年末頃に世界各国へ急速に拡散した新型コロナウイルスは、人々に死の恐怖と生活に極度の不安・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る。飛沫感染防護用のフェイスシールドやパーテー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。そこで、上述の研究成果に基づいて、本申請者は、蛍光性水センサーを製品中に分散 (ドープ) あるいはコーティングすることができれば、フェイスシールドやパーテーションなどの表面に付着したウイルスを含んだ飛沫を可視化する簡便な蛍光性センシング材料の創製を図れるものと期待した。すなわち本研究では、本申請者らが開発した PET 型蛍光性水センサーをポリマー中にドープあるいは基板表面へコーティングおよび直接ポリマー化させたフィルムを作製し、水分に対する光応答性を調査することで、基板表面に付着した水蒸気や水滴 (飛沫) を目視できる機能性色素材料の作製に関する有用な知見を得ることを目的とする。

## 研究成果

OF-2 をドーブしたポリマーフィルムを作製するために、OF-2 の THF 溶液に PS を溶解させることで OF-2-PS 溶液 (OF-2 濃度 : 20 wt%、50 wt% および 80 wt%) を調整した。ガラス基板上に OF-2-PS 溶液をスピコートすることで、OF-2 含有量 (濃度) が異なる OF-2-PS フィルムを作製することに成功した。そこで、OF-2-PS 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-PS 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 OF-2-PS 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 (図 2)。PS 中の OF-2 濃度の増大に伴い、OF-2-PS フィルムの吸光度は増大するが、エキシマー発光帯の強度は殆ど変化しないことがわかった。一方、OF-2-PS フィルムを水蒸気に曝露させると光吸収スペクトルは殆ど変化しないが、対応する蛍光発光スペクトルにおいては、PET 不活性状態下で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 (蛍光極大波長 ( $\lambda_{\text{max}}^{\text{n}}$ ) = 415 nm) に出現した。さらに、湿潤時におけるモノマー発光帯の強度は、PS 中の OF-2 濃度の増大に応じて直線的に増大した (図 2b 挿入)。

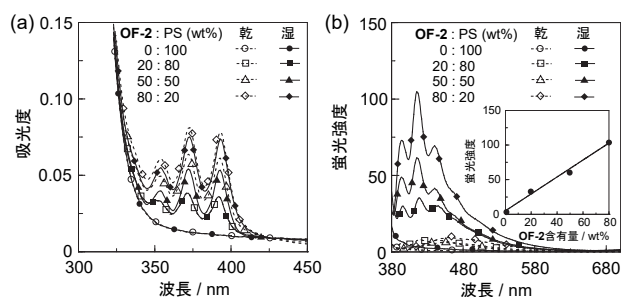


図 2. 水蒸気に曝露前 (乾燥時) と曝露後 (湿潤時) における OF-2-PS フィルム (OF-2 濃度 : 20 wt%、50 wt% および 80 wt%) の (a) 光吸収および (b) 蛍光スペクトル ( $\lambda^{\text{ex}} = 366 \text{ nm}$ )。 (b) の挿入図 : OF-2 含有量 (濃度) に対する湿潤時での OF-2-PS フィルムの 415 nm 付近の蛍光強度。

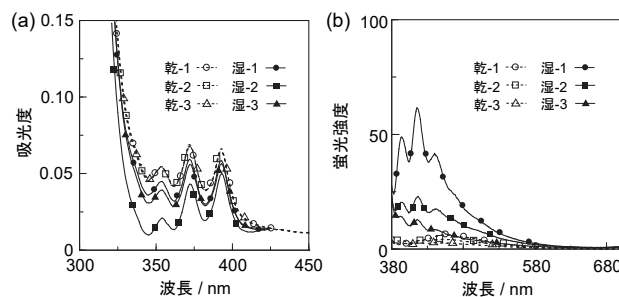


図 3. 水蒸気に曝露前 (乾燥時) と曝露後 (湿潤時) における OF-2-PS フィルム (OF-2 濃度 : 50 wt%) の (a) 光吸収および (b) 蛍光スペクトル ( $\lambda^{\text{ex}} = 366 \text{ nm}$ )。

そこで、PS だけでなく様々なポリマー (PVP、PVA および PEG) に OF-2 を 50 wt% ドープしたフィルムを作製し、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繰り返して行った。例として OF-2-PS の測定結果 (図 3)

が示すように、4 種全ての OF-2-ポリマーフィルムの乾燥-湿潤過程において、光吸収スペクトルは 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を有し、ベースラインの乱れによる吸光度のわずかな変化が観測された。対応する蛍光スペクトルは、乾燥時では 400~600 nm にブロードで微弱なエキシマー発光を示し、湿潤時では 400~500 nm ( $\lambda_{\text{max}}^{\text{n}} = 415 \text{ nm}$ ) に振動構造を有するモノマー発光を示した。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、光吸収および蛍光スペクトルは元 (乾燥時) のスペクトルに戻る。このように、OF-2-ポリマーフィ

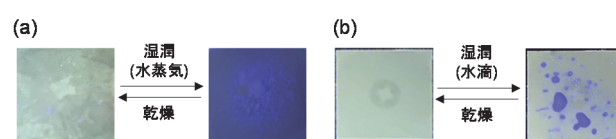


図 4. (a) 水蒸気に曝露前後と (b) 水滴に接触前後における OF-2-PS フィルム (OF-2 濃度 : 50 wt%) の UV ランプ (254 nm) 照射下での写真。

ルムの乾燥-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、乾燥時における緑色エキシマー発光と湿潤時における青色モノマー発光を目視することができた (図 4)。4 種の **OF-2**-ポリマーフィルム間で乾燥-湿潤過程におけるエキシマー-モノマー発光強度の可逆性を比較した場合、親水性の PVA と PEG フィルムは、乾燥-湿潤過程においてエキシマー発光とモノマー発光の強度に安定性が見られないが、疎水性ポリマーの PS と PVP フィルムは、2 回目以降の乾燥-湿潤過程からエキシマー発光とモノマー発光の強度が安定することから良好な繰り返し特性を有することがわかった。**OF-2**-ポリマーフィルムにおけるエキシマー発光とモノマー発光の繰り返し特性は、乾燥-湿潤過程におけるポリマーフィルムの安定性 (フィルムの破壊の程度) に影響されるものと考えられる。

さらに、**OF-2** をアクリル板にスピコートした蛍光性水センサー固定化基板の作製に成功した。蛍光性水センサーのフィルムやコーティング膜中における分布度合や基板への固定化は、光吸収および蛍光スペクトル測定から評価した。**OF-2**-スピコートアクリル板の乾燥-湿潤過程において、PET 活性状態下でのエキシマー発光と PET 不活性状態下でのモノマー発光が可逆的に変化することがわかった (図 5)。水滴および水蒸気に曝露前後における **OF-2**-スピコートアクリル板への UV ランプ (254 nm) 照射下において、乾燥時における緑色エキシマー発光と湿潤時における青色モノマー発光を鮮明に目視することができた (図 6)。

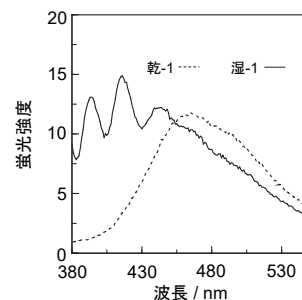


図 5. 水蒸気に曝露前 (乾燥時:dry) と曝露後 (湿潤時:wet) における **OF-2**-スピコートアクリル板の蛍光スペクトル ( $\lambda^{\text{ex}} = 366 \text{ nm}$ )。

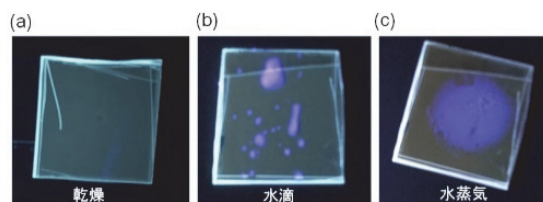


図 6. **OF-2**-スピコートアクリル板の (a) 乾燥時、水滴接触後および (c) 水蒸気曝露後における UV ランプ (254 nm) 照射下での写真

## 研究成果発表

1. 大山 陽介; 微量水分を可視化する高分子蛍光性色素材料の創製; 2023 年繊維学会年次大会 招待講演, 2023 年 6 月 15 日, タワーホール船堀, 東京
2. 田尾 和喜、麓 拓馬、今任 景一、大山 陽介; 光誘起電子移動型蛍光性水センサーのガラス基板上への固定化と水分に対する蛍光センシング特性; 日本化学会 第 103 春季年会, 2023 年 3 月 24 日, 東京理科大学 野田キャンパス, 千葉