

1E06

[3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル]ウレア基修飾ビフェニルおよびターフェニル系の アニオンセンシングにおける蛍光出力機構に関する理論的研究

(北大工¹・北大院工²) ○屋内一馬¹・島田遼太郎²・瀧瀬啓太²・覚知豊次²・佐藤信一郎²

【緒言】現在、アニオン分析には主に機器分析法が用いられている。たとえば、イオンクロマトグラフィー法は質量分析法と組み合わせることで複数の無機アニオンをいっせいに識別かつ定量することが可能であるため広く用いられている。しかしながら、機器分析法は測定機器自体が高価であることや前処理が煩雑で時間がかかるといった欠点がある。そこで、溶液中の微量なアニオンに応答して色彩変化を起こす比色アニオンセンサーが目視による簡便かつ迅速な分析を可能とする点で大きな注目を集めている。比色アニオンセンサーはアニオンを捕捉するレセプターと信号出力部位を連結することで構成される。我々はこれまで種々の比色アニオンセンサーを開発してきたが^[1]、今回、高感度化を目指して信号出力として蛍光を用いる蛍光アニオンセンサーポリマー**poly-1**を合成した。**poly-1**は種々のアニオン種を捕捉検出可能であり、アニオン種に応じて蛍光強度が変化することを見出した。**poly-1**のTHF溶液にF⁻とCl⁻を加えた時の蛍光スペクトル変化を示す(**Fig. 1**)。アニオン濃度が高いときに、F⁻を加えたときには消光しCl⁻を加えたときには増光するという興味深い結果が得られた。(アニオン濃度が低い時にはF⁻,Cl⁻共に増光した。)本研究では、いくつかのモデル分子系(**Chart 2**)に対して ab initio 分子軌道法により蛍光の増光・消光機構の検討をおこなった。

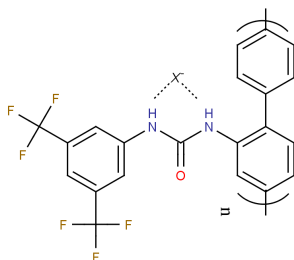


Chart 1 Poly-1

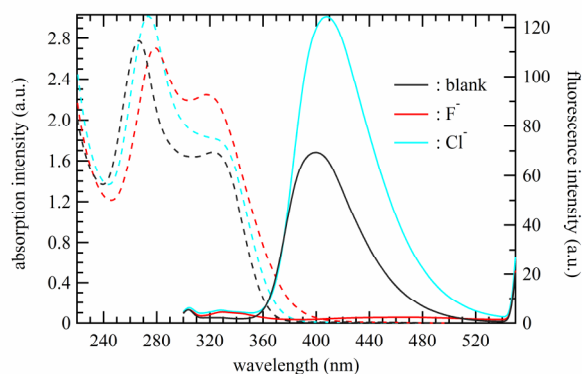
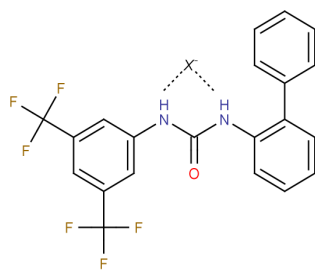
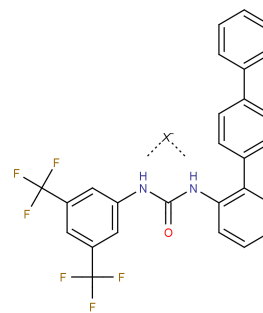


Fig. 1 Absorption (dashed line, [**poly-1**] = 100 unit-M) and fluorescence (solid line, $\lambda_{exc} = 278$ nm, [**poly-1**] = 0.1 unit- μ M) spectra of **poly-1** in THF at 25 °C with TBAF (red) and TBACl (blue) ([anionic guest] = 1mM

【方法】 B-1X⁻, T-1X⁻ (X=free, F, Cl⁻)(**chart 2**)の2種類のモデル分子系について B3LYP/6-31+G(d)レベルで構造最適化計算をおこなった。



B-1X⁻



T-1X⁻

Chart 2 Structures of [3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl] urea groups-functionalized biphenyl and terphenyl. (X⁻=free, F⁻, Cl⁻)

【結果と考察】 **Fig. 3** 及び **Fig. 4** は、**B-1X⁻**及び **T-1X⁻**(X⁻=free, F⁻, Cl⁻)の空軌道(UMO1~4)のエネルギーダイアグラムである。**B-1X⁻**(X⁻=free, F⁻, Cl⁻)では配位状態が変化しても軌道の交替は起こらず、一方、**T-1X⁻**では配位状態に応じて UMO の軌道の入れ替えがおこなることがわかる。変化が起きた **T-1X⁻**について、詳しくみると、(1) **T-1** と **T-1F⁻**,**T-1Cl⁻** 間で UMO1 と UMO2 の準位が交替し、(2) **T-1** と **T-1F⁻**および **T-1F⁻**と **T-1Cl⁻**間で UMO3 と UMO4 の準位が各々交替した。

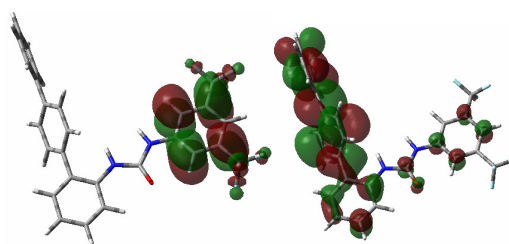


Fig. 2 UMO1 (left) and UMO2 (right) of **T-1**

Table 1 に **T1X⁻** (X = Free, F⁻, Cl⁻)の UMO1~4 の計算結果を示した。UMO1 ではトリフルオロフェニル基上に軌道が局在し(**Fig. 2**)、UMO2 ではターフェニル基上に軌道が局在していた。アニオン濃度が低い時に F⁻、Cl⁻ともに増光したのは、発光量の異なる UMO1 と UMO2 のエネルギー準位の交代によるものと考えられる。アニオン濃度が高いときに F⁻添加により消光した原因を解明するために、TDDFT 法による励起電子状態の計算、およびウレア基が 2 個置換されたモデル分子系についての計算を現在おこなっている。

Table 1 The MO energies of **T1X⁻** (X = Free, F⁻, Cl⁻) in the ground state obtained by B3LYP/6-31+G(d) calculations.

	UMO1 / eV	UMO2 / eV	UMO3 / eV	UMO4 / eV
T-1	-1.72	-1.66	-1.39	-1.06
T-1F⁻	0.844	1.13	1.33	1.44
T-1Cl⁻	0.761	0.973	1.27	1.28

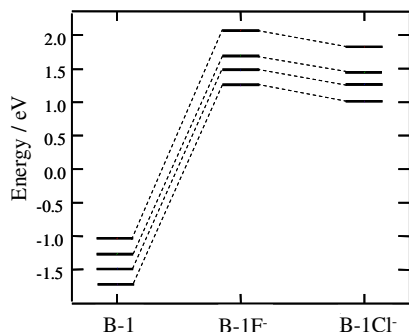


Fig. 3 The energy level diagram for **B-1X⁻** (X⁻=free, F⁻, Cl⁻).

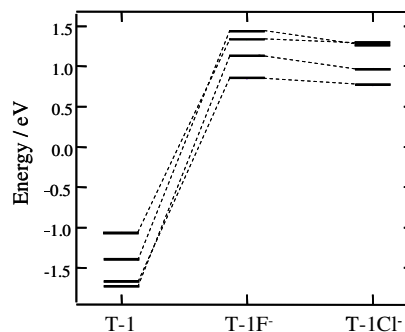


Fig. 4 The energy level diagram for **T-1X⁻** (X = Free, F⁻, Cl⁻).

[1] R. Kakuchi, Y. Tago, R. Sakai, T. Satoh, T. Kakuchi: *Macromolecules* **42**, 4430(Jul,2009).
R. Sakai, S. Okada, R. Kakuchi, M. Ziabka, S. Umeda, K. Tsuda, T. Satoh, T. Kakuchi: *Macromolecules* **43**, 7406(2010).