

## オンサイト重金属イオン分析に向けた新規変色型蛍光色素の開発

北海道大学大学院工学院 学生会員 ○谷山 拓生、羽深 昭

北海道大学大学院地球環境科学研究院 非会員 山田 幸司

北海道大学大学院工学研究院 正会員 高橋 正宏、岡部 聡、佐藤 久

### 1. はじめに

現在、国内外で重金属による水質汚濁が問題となっている。国内では工事現場で発生する採掘ずりや水質事故に由来する汚濁、国外では対策の不十分な鉱山や工場排水による汚濁事例がみられる。環境中の重金属のモニタリング方法としてストリッピングボルタンメトリー等のオンサイト分析手法が使用されている。しかしながら、ボルタンメトリー法は作用電極表面が汚染されるため寿命が短い、参照電極が必要であるため小型化が難しい、といった問題がある。他の分析手法である比色法は試薬が使い捨てであり精度も低い。そこで、従来よりも高い精度で、かつ簡便に重金属イオン濃度を定量できる分析法の開発が急務となっている。本研究では、上記の問題を解決可能な分析方法として蛍光分光分析法に着目した。蛍光分光分析法は迷光による誤差がなく、比色法に比べて高精度の分析が可能である。また、参照電極や塩橋が不要という点で電気化学的分析法よりも装置を小型化できるという特徴を持つ<sup>1)</sup>。

重金属イオンを蛍光分光分析法により分析する場合には特定の重金属イオンに応答し、応答前後で蛍光特性が変化する蛍光色素が必要となる。本研究では、重金属イオンに応答する新規の蛍光色素として、モル吸光係数・蛍光量子収率が高い、化学的に安定である、狭い蛍光バンド幅を持つといった光学的に優れた特性を持つBODIPYの誘導体に着目した<sup>2)</sup>。BODIPYは3位または5位に電子密度の異なる官能基を導入することでエネルギー準位が変化し、蛍光スペクトルが変化する事が知られている<sup>2)</sup>。したがって、イオンとキレートを形成するとBODIPYの電子密度が変化する官能基をBODIPYの3位または5位に導入すれば、イオンに反応して蛍光特性が変化する蛍光色素を合成できると考えた。本研究ではBODIPY構造を母骨格とし、3位にイオンと結合する官能基を導入した新規蛍光色素 (Figure 1) を合成し、有機溶媒中で重金属に対する応答を検討した。

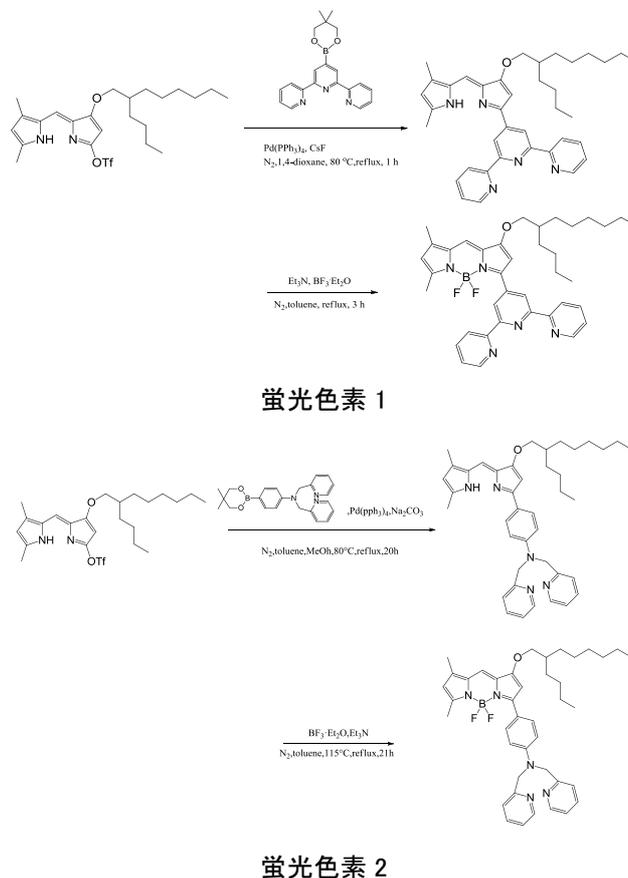


Figure 1. 蛍光色素 1 および 2 の合成スキーム

### 2. 実験方法

蛍光色素 1 および 2 の合成スキームを Figure 1 に示す。本研究では、異なるイオン選択性を持つ 2 種類の蛍光色素を合成した。本研究ではイオン認識部位となる配位子と BODIPY 母骨格とを容易に直結できる鈴木-宮浦クロスカップリングを用いた。この方法により、複数の重金属イオンに反応するキレートを個別に合成し、これに並行して色素母骨格部分は一括して大量に合成しておき、これらをカップリングすることにより、蛍光色素を複数種合成する場合に合成ステップを大幅に削減できると考えられる。各合成ステップで合成された各々の化合物は抽出の後、シリカゲルカラムクロマトグラフィーおよび

キーワード 重金属, 蛍光分光法, 蛍光色素, 水サンプル, 妨害イオン, pH

連絡先 〒060-8628 北海道札幌市北区北 13 条西 8 丁目 北海道大学大学院工学研究院 TEL : 011-706-6277

アルミナカラムクロマトグラフィーにより精製し、NMR、質量分析により目的化合物であることを同定した。NMRスペクトルは日本電子製 JNN-EX400 型核磁気共鳴装置を用いて測定した。

合成した蛍光色素 1 及び蛍光色素 2 について、アセトニトリル中で 13 種 ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ) のイオンの過塩素酸塩 1 種と混合し、それぞれの蛍光スペクトルを測定した。測定に用いた機器は Hitachi High-Technologies Corporation F-4500 分光蛍光光度計、JASCO:FP-6600 分光蛍光光度計である。

### 3. 結果および考察

Figure 1 に示すスキームにより、蛍光色素 1 および 2 をそれぞれ赤色固体および紫色固体として収率 6.23% および 20.5% で合成できた。それぞれの化合物は  $^1\text{H}$  NMR スペクトル、 $^{13}\text{C}$  NMR スペクトルおよびマススペクトルから目的の構造であることを確認した。Figure 2、Figure 3 に蛍光色素 1 及び 2 を各金属イオンと混合した際のスペクトルの変化を示す。金属イオンとの混合により、蛍光色素 1 は蛍光極大波長が 539 nm から長波長側へ移動し、特に  $\text{Zn}^{2+}$  存在下で波長が 579 nm へと最も大きくシフトし、強度が低下した。また、蛍光色素 2 は蛍光極大波長が 595 nm から短波長側へ移動し、特に  $\text{Zn}^{2+}$  存在下で波長 545 nm へと最も大きくシフトし、強度は増大した。この蛍光スペクトルの変化は蛍光色素が金属イオンと錯体を作ることによって引き起こされる分子内電荷移動(ICT)に由来するものと考えられる。このように被測定物質との錯体形成前後で蛍光波長のシフトする蛍光色素は錯体が発する蛍光と色素が発する蛍光との強度比を濃度に対しプロットすることにより、蛍光色素濃度の変動や機器の状態に影響されにくいレシオメトリー測定が可能となる。蛍光色素 1 と蛍光色素 2 のシフト方向違いは、蛍光色素 2 のスペクトル変化が ICT 機構であるのに対し、蛍光色素 1 のスペクトル変化がより複雑な MLCT(Metal to Ligand Charge Transfer)に基づくためと考えられる。

また、蛍光色素 1 及び蛍光色素 2 は  $\text{Cu}^{2+}$  等のイオン存在下で消光した。これは一部のイオンが測定において妨害となることを意味するが、蛍光色素の酸化電位を大きくすることや消光を起こすイオンに電子を供与する官能基を導入することによって消光を防ぐことができる可能性がある<sup>3)</sup>。

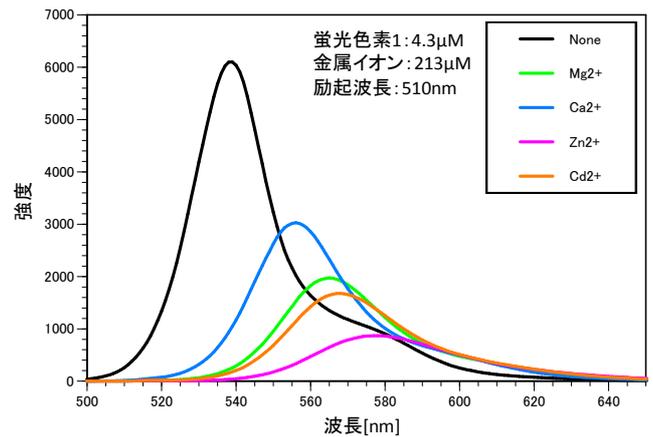


Figure 2 蛍光色素 1 の蛍光スペクトル

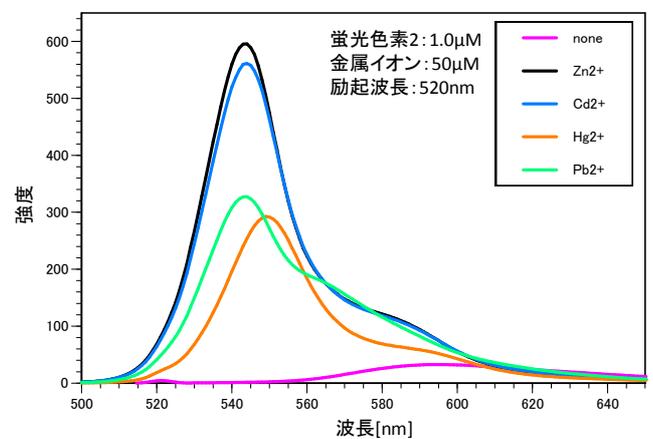


Figure 3 蛍光色素 2 の蛍光スペクトル

### 4. 結論

本研究では複数のイオンにตอบสนองし、蛍光スペクトルの変化を示す 2 種の新規蛍光色素の合成に成功した。合成した 2 種の蛍光色素はそれぞれ異なる複数種のイオンとキレートを形成し、イオンに特有のスペクトル変化を示した。本研究で合成した蛍光色素は選択性が低く複数のイオンに対してスペクトルが変化したことから、1 種の蛍光色素による重金属分析は不可能であることが明らかとなった。よって、今後はより重金属イオンの選択性の高い配位子を選定し、これを基に蛍光色素を合成することを試みる。

謝辞：本研究を遂行するにあたり CREST および科研費 (23686074) の支援を受けました。ここに記し謝意を表します。

参考文献：

- 1) Urano, 2004 JACS, 127, 4888-4894
- 2) Peng, 2007 JACS, 129, 1500-1501.
- 3) Zhaochao, 2010 Chem comm, 46, 1679-1681