

有機ホウ素化合物を用いたフッ化物イオンの検出



作 田 絵 里

1 はじめに

近年、フッ素原子を利用したものとして、フッ素化樹脂（テフロン[®]）が撥水性・耐薬品性・耐熱性などに優れた材料として広く使われている。また、フッ化物イオンは虫歯予防効果を期待して利用される。このようにフッ素は我々の生活においても身近に使用されているが、その人体の必要量はごく微量であり、摂取過多になってしまうと有害なイオンである。このような観点からフッ化物イオンの迅速な定性・定量分析は広い分野において重要な課題であり、様々なアプローチで盛んに研究が行われている^{1)~4)}。本稿では、近年注目されつつある、アリールホウ素化合物をプローブとして利用したフッ化物イオンの検出およびそれらの応用について紹介する。

2 アリールホウ素化合物

アリールホウ素化合物は、ホウ素上に空の p 軌道を持ち平面構造をとる（図 1 左上）。また、この空の p 軌道を介してアリール基間の π 共役系を拡張することが可能である。しかし、空の p 軌道があるために、ホウ素原子周辺を嵩高い置換基で保護しなければ空気中で安定に存在できないという欠点を持つ。そのため、アリールホウ素化合物の物性評価は限られた化合物でしか行われていなかった。アリールホウ素化合物の合成とその電子状態に関する研究は 1960 年代に遡り、メシチル基やナフタレン誘導体などを導入した化合物が報告されている⁵⁾。その後もいくつか報告があるが、2000 年、山口らによるアントラセン等を有する一連のアリールホウ素化合物に関する報告を契機に⁶⁾、様々な分野においてアリールホウ素化合物の機能材料への応用研究が始まっている。

アリールホウ素化合物の大きな特徴は、ホウ素上の空の p 軌道を介して π 共役系を拡張することによって吸

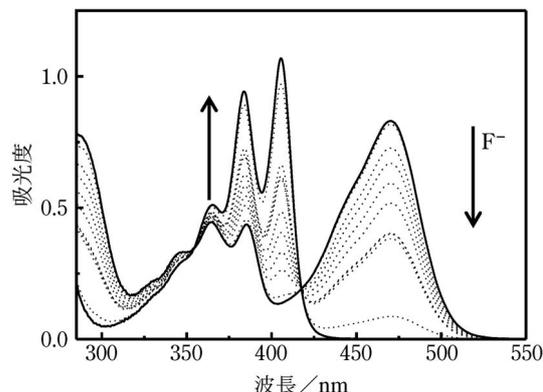
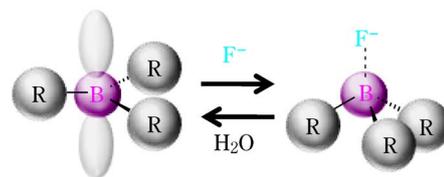


図 1 アリールホウ素化合物 (R=アリール基) と TAB のフッ化物イオン添加による吸収変化

収波長や発光波長・強度を制御できることである。例えば、トリ-9-アントリルボラン (TAB: 図 1 左上; R=アントラセン) を例とすると、アントラセンは溶液中において無色で青色の蛍光を示すが、三つのアントラセン環をホウ素原子で架橋した TAB の溶液は黄色となり、緑～黄色の蛍光を示す。このような TAB の特徴的な吸収・蛍光挙動は、アントラセン環の π 軌道からホウ素原子上の空の p 軌道への分子内電荷移動に由来する励起状態を持つためである。このように、アリールホウ素誘導体は、ホウ素原子を介してアリール基の π 共役系が拡張することにより、アリール基自身とは全く異なる物性を示す。

3 アリールホウ素化合物によるフッ化物イオンセンサー

アリールホウ素化合物においては、ホウ素上の p 軌道周囲の空間の大きさをアリール基の分子サイズにより制御することで、ホウ素原子上の空の p 軌道を用いて特定のサイズの陰イオンを選択的にトラップすることが可能である。特に TAB は三つの嵩高い π 電子系 (アントラセン) をホウ素原子により架橋しているため、ホウ素原子上の空の p 軌道へアプローチできる空隙は限られる。そのため、TAB は空気中でも安定であるが、比較的小さいサイズの小さなフッ化物イオンはホウ素上の空の p 軌道に 1:1 で配位することができる。つまり、フッ化物イオンがホウ素原子と配位することにより、アントラセン環の π 軌道からホウ素原子上の空の p 軌道への電荷移動が起こらなくなる。そのため、フッ化物イオンが配位すると色の消失が起こるとともに、蛍光波長も大きく変化するため、フッ化物イオンに対するカラーセンサーとして利用可能である。実際に、山口らはフッ

化物イオン源としてテトラブチルアンモニウムフルオリドを用いて結合定数の決定を行っている(図1)。またフッ化物以外の陰イオンに関しても、同様の検討を行っている。その結果、TAB-フッ化物イオンの結合定数は $(2.8 \pm 0.3) \times 10^5 \text{ M}^{-1}$ であり(20°C テトラヒドロフラン中)、他の陰イオンに対する (AcO^- , OH^-) 結合定数はフッ化物イオンの100分の1以下になることが明らかとなった。また、他のハロゲン陰イオン (Cl^- , Br^- , I^- , ClO_4^- , BF_4^-) はほとんど応答しない⁷⁾。この選択性は、アリール基として嵩高いアントラセンを用いたことによる、フッ化物イオンに対する選択性であり、目視で色や蛍光色の変化が確認できるほどの感度を併せ持つ。また、フッ化物イオンは水との親和性が高いため水を添加することで、無色であった溶液の色が元の黄色に戻り、もう一度フッ化物イオンセンサーとして利用可能であることも分かっている。この報告以降、様々なアリールホウ素を有する化合物の合成・フッ化物イオン添加効果に関する研究が行われている。

4 遷移金属錯体とアリールホウ素化合物を利用したフッ化物イオンセンサー

アリールホウ素化合物をフッ化物イオンのプローブとして利用する際の問題点として、①アリールホウ素化合物は有機溶媒にのみ可溶であり、水中のフッ化物イオン定量が難しいことが挙げられる。また、②フィールドリサーチ等、実践的な応用を行った場合、自然界の微量な蛍光物質・微粒子が混入する恐れがある。それら不純物由来のシグナルを検出してしまうと、正しい検出・定量が行われぬ恐れがある。

そこで近年、遷移金属錯体にアリールホウ素置換基(フッ化物イオンセンサー部位)を導入することで、フッ素センシングをより明確に可視化することを目的とした研究が数多くなされている。特に、Youらによって報告されたアリールホウ素化合物を導入したイリジウムシクロメタレート型錯体(図2、構造式)⁸⁾は目視でフッ化物イオン認識を確認することができ、発光量子収率も高いためフッ化物イオンプローブとしての高い可能性を秘めている。フッ化物イオンとの結合定数は $(9.2 \pm 0.3) \times 10^4 \text{ M}^{-1}$ であり、TABと同様に、フッ化物イオン以外の陰イオン (CN^- , SCN^- , Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^- , OH^-) に対する感度は500分の1以下とフッ化物イオンに対する高い選択性を示す。また、このプローブはフッ化物イオンを認識すると錯体の発光極大波長が50 nm以上長波長シフトし、発光検出に適しているという利点もある。さらには、彼らは上記に挙げた問題点を解決すべく、遷移金属錯体を利用したのも大きな特徴の一つである。遷移金属錯体からの発光は励起三重項状態からの発光のため、発光寿命はマイクロ秒オーダーと長い。そのため、不純物による励起光の散乱や蛍光は検出器の設定

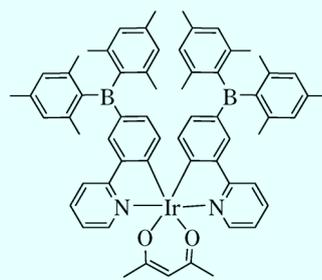


図2 イリジウムシクロメタレート錯体の構造式⁸⁾

によって除去することが可能である。また、もう一つの問題点である迅速検出・水中分析に関して、彼らはこれらのプローブ分子をPMMAフィルム中に導入(10 wt%)し、サンプル水滴をフィルム上に載せることにより検出する方法を報告している。

5 問題点とこれからの展開

これまで述べてきたように、アリールホウ素化合物群は高感度なフッ化物イオンセンサーとして利用できることが明らかになっている。しかし、アリールホウ素化合物をフッ化物イオンセンサーとして簡易分析に応用していくためには多くの課題があるのも事実である。一つは水溶性の向上である。現在はポリマー中にドープする方法で応用研究が進められているが、これらのポリマーフィルムでは検出できないフッ化物塩もある。また、Youらによって報告された錯体は高価なイリジウム金属を用いている。さらに配位子や金属錯体の安定性にも問題が残る。これらの問題を解決し、より実用的なフッ化物イオンセンサーができることを期待している。

文 献

- 1) R. D. Marco, G. Clarke, B. Pejic : *Electroanalysis*, **19**, 1987 (2007).
- 2) F. Otón, A. Tárraga, M. D. Velasco, A. Espinosa, P. Molina : *Chem. Comm.*, **2004**, 1658.
- 3) M. Melaimi, S. Solé, C. W. Chiu, H. Wang, F. P. Gabbai : *Inorg. Chem.*, **45**, 8136 (2006).
- 4) J. Li, H. Lin, P. Jiang, H. Lin : *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.*, **62**, 209 (2008).
- 5) B. G. Ramsey : *J. Phys. Chem.*, **70**, 611 (1966).
- 6) S. Yamaguchi, S. Akiyama, K. Tamao : *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 6335 (2000).
- 7) S. Yamaguchi, S. Akiyama, K. Tamao : *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 11372 (2001).
- 8) Y. You, S. Y. Park. : *Adv. Mater.*, **20**, 3820 (2008).



作田絵里 (Eri SAKUDA)

北海道大学大学院理学研究院化学部門分析化学研究室(〒060-0810 札幌市北区北10条西8丁目)。北海道大学大学院理学研究科化学専攻博士後期課程修了。博士(理学)。《現在の研究テーマ》アリールホウ素化合物を有する新規遷移金属錯体の合成とその光化学特性に関する研究。《趣味》野球観戦、スポーツ(水泳)。