

極性界面の環境変化に波長応答する蛍光インジケータの創製

北海道大学大学院環境科学院

環境起学専攻 環境適応科学コース

岩館 和斗

【序論】

蛍光ソルバトクロミック色素は、分子周囲の溶媒極性に応じて発光波長が変わる機能性蛍光色素である。しかし、生命科学分野以外への応用を目的とした研究例はまだ少ない。そこでポリマー材料に、当研究室で開発した蛍光ソルバトクロミック色素であるPOLARICを組み込んで界面の環境変化に波長応答する蛍光インジケータの創製を試みた。ポリ酢酸ビニルは、けん化によりポリビニルアルコールとなり極性が大きくなり、さらにアセタール化によりビニロンとなり極性が小さくなる性質をもつ。そこで、電子供与性部位・芳香環部位・電子求引性部位からなるPOLARICの電子供与性部位のみを酢酸ビニルと共重合させたのち、芳香環部位、電子求引性部位を反応させて目的のポリ酢酸ビニルポリマーを得た。

【実験】

①二重結合をもつ電子供与性部位モノマーの合成

4-ヨードアニリンを宮浦-石山ホウ素化によって、ボロン酸エステル化した。その後、アミノ基の部分にヨードメタンを用いて、メチル基を導入した。続いて、臭化アリルを用いてアリル基を導入した。

②酢酸ビニルモノマーと電子供与性部位モノマーの共重合

酢酸ビニルモノマー8 g, ドデシル硫酸ナトリウム 0.1 g, 過硫酸アンモニウム 0.1 g, ①で得られたモノマー5 mg を水 100 mL に溶解し, 60 °C で 2 時間乳化共重合させた。反応終了後, 水 900 mL と少量の濃塩酸を加え, ポリマーを凝固沈殿させてろ過した。その後, ポリマーを水とジエチルエーテルでよく洗浄した。

③電子吸引性部位+芳香環部位の合成

4-ブロモピリジン塩酸塩と 2-チオフェンボロン酸を鈴木-宮浦クロスカップリング反応によって, 合体させた。その後, NBS によって, チオフェンの α -位をブロモ化した。

④蛍光インジケータの合成と光物性評価

②で得られたポリマーと③で得られた化合物を鈴木-宮浦クロスカップリング反応させた。その後, 生成した物質をヘキサン, トルエン, 酢酸エチル, DMF に溶かして, 蛍光ソルバトクロミズムを示すか確認した。

【結果と考察】

④を行ったところ, 蛍光ソルバトクロミズムを示したことから, ①で合成した電子供与性部位は酢酸ビニルポリマー中に組み込まれ, ③で合成した化合物と鈴木-宮浦クロスカップリング反応が行われたと考えられる。結果として, POLARIC を組み込んだ酢酸ビニルポリマーを合成することができたと思われる。今後は, ポリビニルアルコール, ビニロンへと変化させ, 光物性に変化が見られるか検討する予定である。