

ボロネート架橋型 PVA マトリックスを利用した金属イオン応答型残光分子系

(都立大院都市環境¹⁾ ○竹川 慧¹・伊藤 正人¹・久保 由治¹

A metal ion-responsive afterglow molecule doped into a boronate cross-linked PVA matrix
(¹Graduate School of Urban Environmental sciences, Tokyo Metropolitan University)

○Satoshi Takegawa,¹ Masato Ito,¹ Yuji Kubo¹

Room-temperature phosphorescence (RTP) materials are applicable to optical imaging, security inks, and so on. In this context, RTP-based afterglow sensing has been promising for imaging materials. However, low RTP efficiency makes it hard to prepare chemical stimulus-responsive RTP systems. Taking long-lived lifetime of boronic acids into account, our research group prepared afterglow-active films using boronate cross-linked PVA. In this study, thioxanthene-9-thione derivative (**1**) and diboronic acid-appended benzophenone were incorporated into PVA. The resultant films showed Hg²⁺-triggered afterglow response.

Keywords : Room-temperature phosphorescence; Thioxanthene-9-thione; Afterglow; Polyvinyl alcohol, Boronic acid.

室温燐光 (RTP) 材料はバイオイメージングや情報セキュリティ用インクなどの用途が見込まれる。特に、長寿命発光性に起因する残光は、自家蛍光や散乱光の影響を回避できるため、タイムゲート型化学プローブへの適用が期待される。しかしながら、分子振動や溶存酸素の影響を受けやすく、外部刺激応答性をもつ残光分子は極めて少ない¹⁾。我々はポリビニルアルコール (PVA) を剛直なマトリックスとして利用するだけでなく、その水酸基にボロン酸エステル結合を通じて機能分子をドーピングした RTP 分子系の調製をおこなっている²⁾。本研究では、このようなボロネート PVA の機能化探求の一環として、金属イオンの残光センシングを検討した。チオキサントン-9-チオン類 (**1**) は Hg²⁺ 活性化脱硫反応を起こして、対応するチオキサントン類に変化し発光する。そこで、高効率に励起三重項状態を形成するベンゾフェノンにジヒドロキシボリル化し (BPDBA)、**1** とともに PVA にドーピングした。

得られたフィルムはほとんど発光を示さなかったが、そのフィルムを Hg²⁺ の水溶液に浸漬させたところ、545 nm 付近に遅延発光を観測し、視認可能な黄色の残光応答が得られた。燐光量子収率 (Φ_p) は 2.2% であり、BPDBA フリーのフィルム ($\Phi_p = 0.93\%$) と比較して増加した。発表では、金属イオン応答性を含め最新のデータを基に議論する。

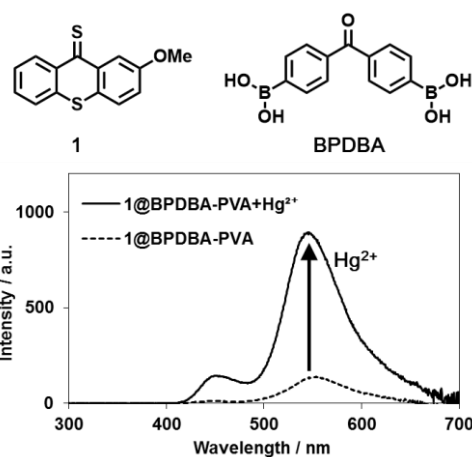


Fig. 1 Change in phosphorescence of **1** and BPDBA-doped PVA upon addition of Hg²⁺. (PVA/BPDBA/**1** = 1000/30/1 (molar ratio), λ_{ex} = 254 nm.)

1) Z. Wang, H. Yuan, Y. Zhang, D. Wang, J. Ju, Y. Tan, *J. Mater. Sci. Tech.*, **2022**, 101, 264.

2) M. Kanakubo, Y. Yamamoto, Y. Kubo, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2021**, 94, 1204.