

ニトロ芳香族化合物のセンシングと モデルベースによる特性予測

Sensing of Nitroaromatic Compounds and Prediction of Sensing Properties by Model-based Approach

大 下 浄 治*,**
Joji OHSHITA

安 達 洋 平*
Yohei ADACHI

洞 田 勝 博*
Katsuhiko HORATA

重 岡 健 太*
Kenta SHIGEOKA

北 弘 志***
Hiroshi KITA

伊 藤 司****
Tsukasa ITO

佐 藤 匡 史****
Masashi SATO

加 川 哲 哉****
Tetsuya KAGAWA

要旨

ニトロベンゼンなどのニトロ芳香族化合物は、毒性と爆発性を持つため、それらの検出技術は極めて重要で、センシング材料の開発に関する多くの報告がなされている。我々は、ジチエノゲルモールを蛍光ユニットとして含むポリシルセスキオキサンを架橋トリエトキシシランのゾルゲル反応で作製し、それらがニトロ芳香族化合物の蒸気にさらすと急速な蛍光消光を示し、ニトロ芳香族化合物の検出に応用できることを明らかにした。これらのフィルムのセンシング特性は、原料の架橋アルコキシシランの種類に大きく依存していた。そこで、原料および作製したPSQフィルムの構造とセンシング特性の関連をモデル化し、これをベースとした解析で検討したところ、架橋アルコキシシランから調製されるゾルのBET表面積と良い相関があることを見出し、センシング機能の予測モデルとして有用であることを示した。

Abstract

Detection of nitroaromatic compounds is of high importance because of their toxicity and explosive properties and many papers concerning the development of new materials with high sensing ability have been published to date. Recently, we prepared polysilsesquioxane (PSQ) films containing dithienogermole units as fluorophores by sol-gel reactions of bridged triethoxysilanes and demonstrated that the films showed quick fluorescence quenching on exposure to nitroaromatic compound vapors, being applicable to the detection of nitroaromatic compounds. The sensing properties were found to be strongly dependent on the bridged triethoxysilanes used as monomers. To understand the correlation between the nature of bridged triethoxysilanes and resultant films, and sensing properties, we conducted a model-based study to generate the prediction model.

* 広島大学大学院 工学研究科 応用化学専攻

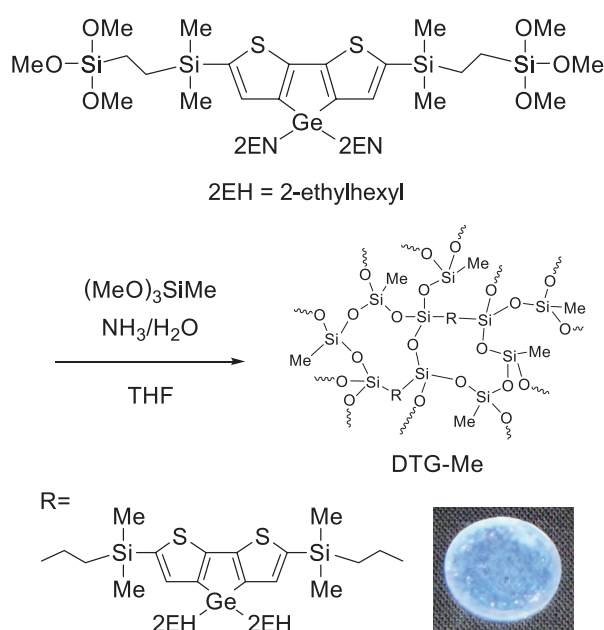
** 広島大学デジタルものづくり教育研究センター

*** 開発統括本部 要素技術開発センター

**** 開発統括本部 要素技術開発センター 価値創造室

1 序論

ニトロベンゼンに代表されるニトロ芳香族化合物は、還元によって染料などの原料として有用なアニリン誘導体に容易に変換できるため、よく用いられている。しかし、有害なものが多く、また複数のニトロ基が置換しているものでは爆発性を持つ場合もよく知られているので、それらの検出技術は、安全な作業環境の確保やテロ対策などとして重要であり、様々な手法が用いられている。そのうち、蛍光センサーを用いたものが簡便で再現性の良い手法として、最近注目されている¹⁾。我々は、繰り返し利用が可能なニトロ芳香族化合物のセンサー材料を開発することを目的にして、機械的・熱的に安定な化学構造として知られているポリシルセスキオキサン (PSQ) に蛍光性のユニットを導入する検討を進めてきた。例えば Scheme 1 に示すように、ジチエノゲルモール (DTG) を蛍光ユニットとして、メチルトリメトキシシランのゾルゲル反応によって作製した PSQ (DTG-Me) のフィルム²⁾をニトロベンゼンの蒸気にさらすと、蛍光の消光が起こる。この消光機構に関しては、以前の関連の研究で提案されているように、光励起電子移動によるものと考えられる (Fig. 1)³⁾。



Scheme 1 Preparation of DTG-containing fluorescent PSQ with a photograph of its film under UV irradiation at 365 nm (Reproduced from Ref. 2 with permission from The Royal Society of Chemistry).

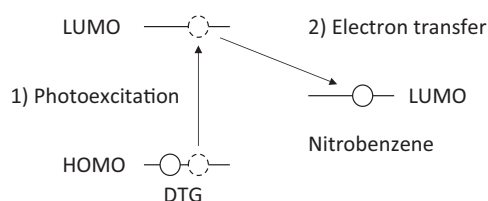
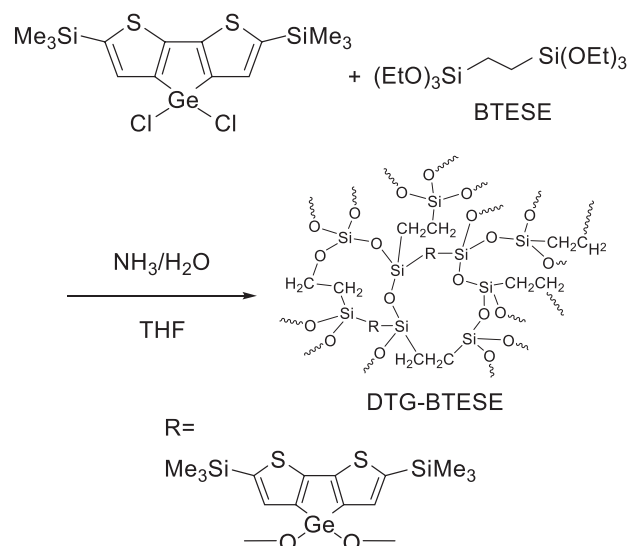


Fig. 1 PL quenching mechanism of DTG-containing PSQ on exposure to nitrobenzene vapor.

すなわち、非輻射過程として、光励起したDTGから近傍に存在するニトロベンゼンへの電子移動が起こり消光するというものである。しかしながら、このDTG含有PSQフィルムの消光感度は、あまりよくないものであった。そこで、膜を多孔性にすることによって、感度の改善ができないかと考え、ゾルゲル反応で多孔性の膜を与えることが知られている架橋アルコキシシランをモノマーとして採用した⁴⁾。本レポートでは、各種の架橋トリエトキシシランのゾルゲル反応によるPSQフィルムの作製とニトロ芳香族化合物のセンシング特性、およびモデルベースによるセンシング特性の予測について、最近の成果をまとめて紹介したい。

2 架橋トリエトキシシランをコモノマーとするPSQフィルムの作製とセンシング特性

まず、代表的な架橋トリエトキシシランとしてビス(トリエトキシシリル)エタン (BTESE) を用いた検討を行った (Scheme 2)⁵⁾。また、DTGモノマーとしては合成が容易なDTG二塩化物 (DTGCl) を用いることとした⁶⁾。



Scheme 2 Preparation of DTG-BTESE.

BTESEを0.1mol%のDTGClとともに、アンモニアを触媒に用いて水／エタノール中で反応させると、エトキシ基の加水分解によるシラノールの生成とシラノール同士の脱水縮合が進行し、DTGを含有した架橋PSQのゾルが得られる。得られたゾルを石英板上にドロップキャストして、不活性ガス中150℃で焼成すると、ゲル化したフィルムが得られた。得られたフィルムを様々なニトロ芳香族化合物の蒸気が飽和した石英セルに入れ、365nmの光で励起しながら、蛍光スペクトルの経時変化を観察したところ、迅速な消光が見られた。例として、フィルムを

-ニトロトルエンの飽和蒸気にさらしたときの蛍光スペクトルの変化をFig. 2に示すが、1分後には、1/4程度にまで蛍光強度が低下しており、30分後にはほ

ば完全に消光していることが分かる。消光の速度は、ニトロ芳香族化合物の蒸気圧に大きく依存し、ニトロベンゼン>*p*-クロロニトロベンゼン>*p*-ニトロトルエン>*m*-ジニトロベンゼン>TNTのように低下した。TNTのように数週間蒸気にさらさないと、完全に消光しない場合もあったが、概ね良い感度が得られた。より蒸気圧が低い*p*-クロロニトロベンゼンが*p*-ニトロトルエンより効果的であったことは、*p*-クロロニトロベンゼンの比較的高い電子受容性によるものと理解できる。なお、このゲルフィルムが光照射のみで分解等を起こさないことは、確認できており、消光後のフィルムをアセトンで洗浄すると、元の蛍光スペクトルを得ることができた。

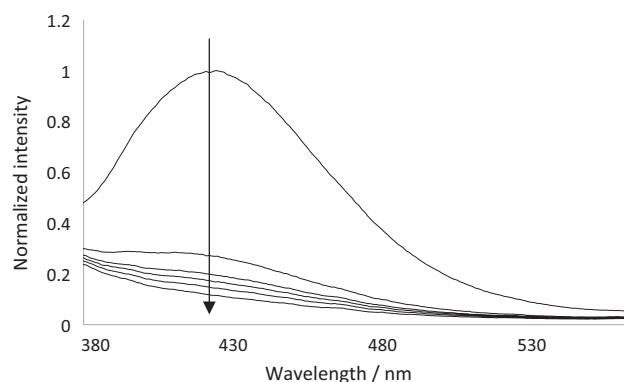


Fig. 2 Fluorescence spectral changes of DTG-BTESE film on exposure to *m*-nitrotoluene vapor for 0, 1, 3, 5, 10, and 30 min.

続いて、架橋トリエトキシシランの構造を変化させることで、センシング感度の向上を図った⁷⁾。Fig. 3 に用いた架橋アルコキシシランの構造を示す。それぞれからDTG-BTESEと同様の方法で調製したDTG含有PSQフィルムは、ニトロ芳香族化合物の蒸気にさらすことで蛍光消光を示したが、その感度は、架橋トリエトキシシランの種類によって大きく変化した。

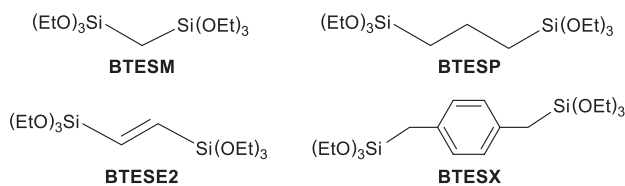


Fig. 3 Structures of bridged triethoxysilanes.

3 予測モデルの構築

より感度の高いセンシング材料を開発するための指針を得る目的で、予測モデルの構築を行った。ここで、架橋アルコキシシランの種類とセンシング特性との関連を明らかにする上で、非常に消光速度が速い場合や逆に遅い場合では、架橋アルコキシシランによる差があまり見られないので、適度な消光速度を示す*m*-ジニトロベンゼン蒸気にさらした時の消光速度を用いて検討を進めることとした。

Fig. 4 には、各架橋アルコキシシランを用いて調製したDTG含有PSQフィルムを*m*-ジニトロベンゼン蒸気にさらしたときの蛍光強度の変化がプロットされている。

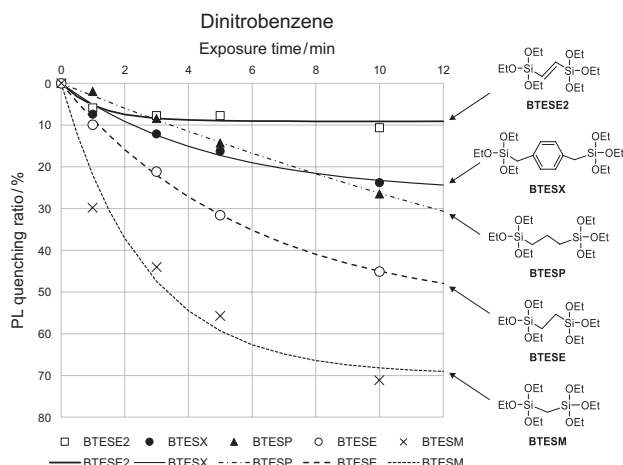


Fig. 4 Plots of relative fluorescence intensities versus exposure times to *m*-dinitrobenzene vapor for DTG-containing PSQ films and simulated curves based on adsorption model (equation 4).

Fig. 4 から分かるように、架橋トリエトキシシランの違いによって、消光速度に大きな変化があり、DTG-BTESM>DTG-BTESE>DTG-BTESP≈DTG-BTESX>DTG-BTESE2の順にセンシングの感度が低下し、DTG-BTESE2では、30分後でも10%くらいしか発光強度が低下していないことが分かった。また、消光の様子も架橋トリエトキシシランの種類に支配されており、DTG-BTESE2では、初期で大きく消光するが、約2分後には一定の値に落ち着くのに対して、DTG-BTESPの場合には、比較的ゆっくりと消光するが、30分後までほぼ直線的に消光が進行し、DTG-BTESE2よりも大きな消光の度合いになった。また、そのほかのPSQフィルムでは、これらDTG-BTESE2とDTG-BTESPの中間的な消光のプロファイルを示し、初期の急激な消光とそれに続くかな消光を示した。

このような消光のプロファイルを理解するために、以下の (I) ~ (III) の仮定に従った予測モデルを考えた。

- (I) ニトロ芳香族化合物とのコンタクト（錯形成）によって、蛍光性のDTGは完全に消光する。すなわち、初期の蛍光性を維持するDTGとまったく蛍光を示さないDTG錯体の2種類のみ存在する (式1)。



NA = nitroaromatic compound

- (II) (I) の仮定から、消光速度は、錯形成していないDTGの量 (*R*) の減少速度に一致し、*R*とニトロ芳香族化合物の量に依存するが、ニトロ芳香族化合物の量は大量で一定となるので、式2が導か

れる。式2を変形すると、架橋PSQフィルムがニトロ芳香族化合物と接触した時間が t の時に存在する蛍光性のDTGの量 ($R(t)$) は、反応前のDTGの量 (R_0) と、速度定数 (λ) を用いて、式3のように表される。

$$dR(t)/dt = -\lambda R \quad (2)$$

$$R(t) = R_0 e^{-\lambda t} \quad (3)$$

(III) ここで、十分な時間を置いても完全には消光せず、最大の消光率 N ($0 \leq N \leq 1$) のところで蛍光強度が一定になると仮定すると (Fig. 5), 消光曲線は、式4のように近似できる。

$$R(t) = R_0 \{ N e^{-\lambda t} + (1 - N) \} \quad (4)$$

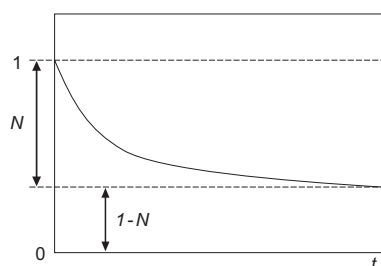


Fig. 5 Fitting model of fluorescence quenching plots of DTG-containing PSQ films.

(III) の仮定は、PSQフィルム表面には、スムーズにニトロ芳香族化合物の分子が吸着し、消光が進行するが、フィルムの深部には、十分に分子が入り込めずに、ある程度のところで消光がストップするということであり、化学的考察においても受け入れられるモデルと言える。より実際に近いモデルとしては、一定になるというよりも、ニトロ芳香族化合物分子がフィルム深部に到達するにしたがって、非常にゆっくりと消光が進むと仮定することもできるが、式4は単純化したモデルとして、十分機能すると期待された。実際に、準ニュートン法⁸⁾で、 λ と N のパラメータを各フィルムに対して求めたところ、Table 1 のようになった。Fig. 4 に、式4から求めたモデル曲線を挿入するが、実測プロットとの良い一致が見られ、本モデルの有効性が分かる。

Table 1 Porosity of bridged triethoxysilane-derived gels determined by nitrogen absorption/desorption isotherms and parameters λ and N of equation 4 for fluorescence quenching of DTG-containing PSQ films.

	BTESE2	BTESX	BTESP	BTESE	BTESM
Area [m ² /g]	341	287	0	53	183
Type	Macroporous	Microporous	Non porous	Mesoporous	Mesoporous
λ	0.8616	0.2117	0.0305	0.1696	0.3801
N	0.0909	0.2646	1	0.5516	0.6977

4 モデルとフィルムモルフォロジーとの関連

興味深いことに、 λ と N ともに、架橋トリエトキシシランから合成したゲルの窒素吸脱着等温線から求めたBET表面積 (Table 1) と強い相関があることがあり、 λ はBET表面積と正の相関を、一方 N は負の相関を持つことが分かった (Fig. 6)。おそらく、表面積が大きなゲルでは、ニトロ芳香族化合物の分子と容易にコンタクトできるのに対し、一般に表面積が大きくなるゲルでは、架橋基の構造が剛直なために、フィルムが硬くなって、深部に分子が入り込みにくくなっていると理解することができる。しかし、 λ と N のそれぞれで相関が悪いものがある。このうち、BTESXは、窒素吸脱着等温線の形状からミクロ孔を多く含んでいることが分かった。BET表面積が高いわりに、ニトロ芳香族化合物の分子がスムーズにフィルム表面とコンタクトできないために λ が特異的に小さくなっていると考えられる。

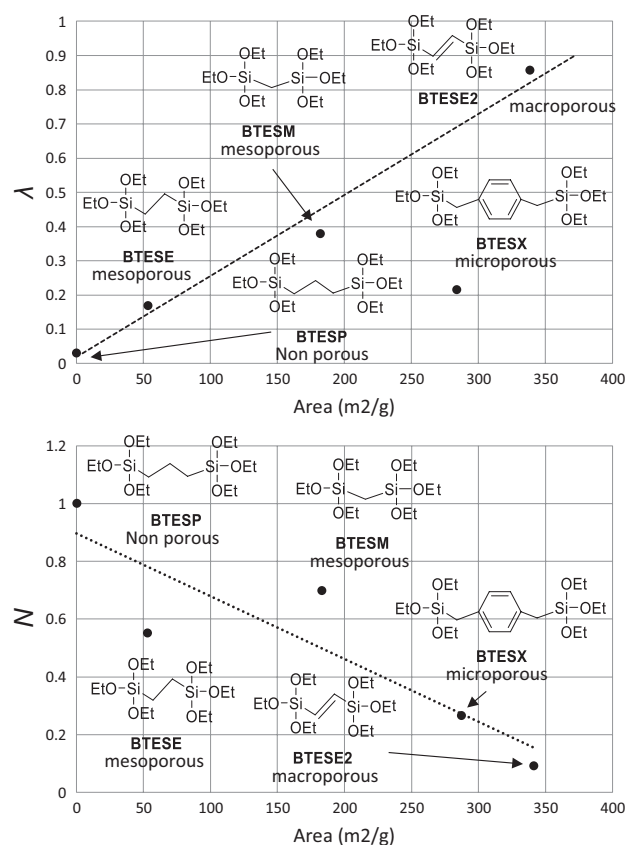


Fig. 6 Relationship between parameters λ (top) and N (bottom), and BET surface areas of bridged triethoxysilane-derived gels.

フィルムのモルフォロジーについて、より詳細な情報を得るため、光学顕微鏡観察とSEM観察を行った。Fig. 7, 8, 9 に示すように、DTG-BTESM以外のフィルムが表面に凹凸がありながら、表面はなめらかに見えるのに対し、DTG-BTESMでは、非常に細かいクラックが生じており、深部までニトロ芳香族化合物の分子がスムーズに到達できるように見られる。これがBTESMフィルムで N が特異的に大きい理由と考えられる。

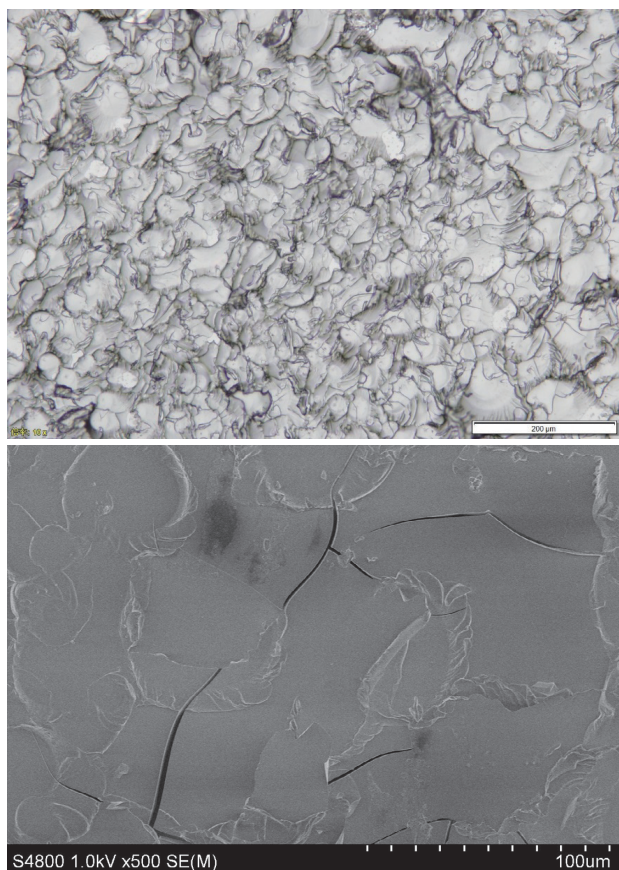


Fig. 7 Light microscope surface image (top), and SEM surface image (bottom) of DTG-BTESE.

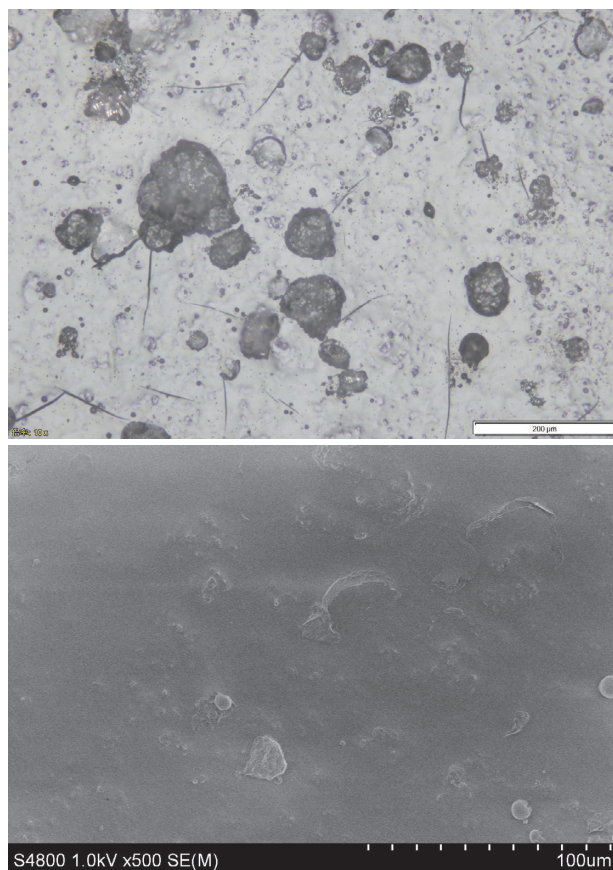


Fig. 9 Light microscope surface image (top), and SEM surface image (bottom) of DTG-BTESX.

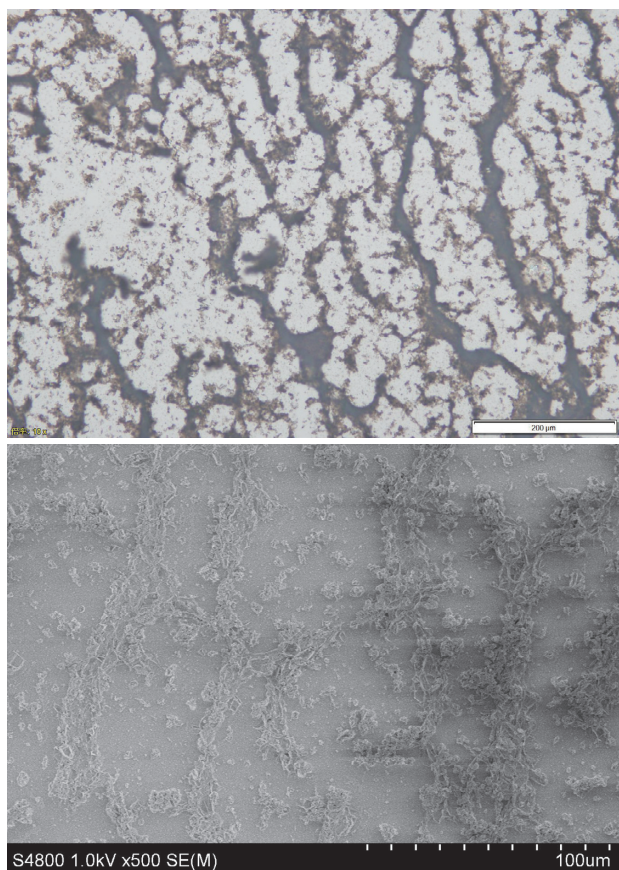


Fig. 8 Light microscope surface image (top), and SEM surface image (bottom) of DTG-BTESM.

今回のモデルは、観測値への適合が良好で、その回帰係数がゲル構造の特徴を示唆することから、同種のセンシング材料の評価手法として有用である事が示された。

5 結び

各種の架橋トリエトキシシランとDTGClのゾルゲル反応によって蛍光性のフィルムを作製し、それらのニトロ芳香族化合物の蒸気とのコンタクトによって消光するため、それらのセンシングに応用できることを明らかにした。このセンシング特性は、架橋トリエトキシシランの種類によって大きく左右されたが、これらセンシング特性との相関をモデルベースで検討し、その予測の可能性を明らかにした。架橋トリエトキシシランの構造とセンシング特性の関連を直接明らかにすることはできなかったが、ゲルのBET表面積との相関が見出された。このことは、実際にDTGを含有するフィルムを作製しセンシング実験を行わなくても、架橋トリエトキシシランから簡単に調製できるゲルのBET表面積によって、センシング特性がかなりの精度で予測できることを示している。今後、このモデルを利用して、より鋭敏なセンシング材料の開発を行っていく計画である。

謝辞

本研究は、広島大学インキュベーション研究拠点の
MBR拠点の活動の一環として行われた。

●参考文献

- 1) (a) X. Sun, Y. Wang and Y. Lei, *Chem. Soc. Rev.*, 44, 8019 (2015); (b) Z. Hu, B. J. Deibert and J. Li, *Chem. Soc. Rev.*, 43, 5815 (2014); (c) H. Zhou, Q. Ye, W. T. Neo, J. Song, H. Yan, Y. Zong, B. A. Tang, T. S. A. Hor and J. Xu, *Chem. Commun.*, 50, 13785 (2014).
- 2) J. Ohshita, M. Nakamura, K. Yamamoto, S. Watase and K. Matsukawa, *Dalton Trans.*, 44, 8214 (2015).
- 3) (a) H. Sohn, M. J. Sailor, D. Magde and W. C. Troglor, *J. Am. Chem. Soc.*, 125, 3821 (2003); (b) S. J. Toal and W. C. Troglor, *J. Mater. Chem.*, 16, 2871 (2006).
- 4) M. Kanezashi, S. Miyauchi, H. Nagasawa, T. Yoshioka and T. Tsuru, *J. Am. Chem. Soc.*, 131, 414 (2009).
- 5) M. Nakamura, K. Shigeoka, Y. Adachi, Y. Ooyama, S. Watase and J. Ohshita, *Chem. Lett.*, 46, 438 (2017).
- 6) J. Ohshita, M. Nakamura and Y. Ooyama, *Organometallics*, 34, 5609 (2015).
- 7) J. Ohshita, K. Shigeoka, K. Horata, Y. Adachi, T. Hattori, T. Ito, T. Kagawa and H. Kita and T. Ishimoto, Submitted for publication.
- 8) Richard H. Byrd, Peihuang Lu, Jorge Nocedal, Ciyong Zhu (1995). A limited memory algorithm for bound constrained optimization. *SIAM Journal on Scientific Computing*, 16, 1190–1208. doi: 10.1137/0916069.