

課題番号	Q19P-01
課題名 (和文)	非自己組織化性 π -共役オリゴマーの合成と発光色制御
課題名 (英文)	Controlled of Emission Colors and Synthesis of non Self-organized π -Conjugated Oligomers
研究代表者	所属 (学部、学科・学系・系列、職位) 理工学部 理工学科・理学系 准教授 氏名 足立 直也

研究成果の概要 (和文)

合成経路および共役オリゴマーの構造を見直すことで、大幅に収量・収率を改善することができた。研究当初は一回あたりに合成できる共役オリゴマーの量は数十 mg オーダーであったのに対して、改良後は数百 mg オーダーに達することができた。また、原料の見直しを行うことで目的とする共役オリゴマーを半分程度の低コストで合成できるようになった。これらの改良後も酸性ガス認識能はほとんど変わらず数 ppm オーダーであり、酸性ガスを認識すると蛍光色が青色から緑色へと変化することが明らかとなった。さらに、構造中にフェニルボロン酸部位を導入することで、アンモニアガスを目視認識することができる共役オリゴマーとなることを見出した。

研究成果の概要 (英文)

We are succeeded in improvement of synthetic yields and volumes by reconsider of synthetic routes and structures of conjugated oligomer. In this result, the synthetic volumes are increased up to several hundred milligrams. Additionally, synthetic costs of conjugated oligomers are decreased about a half by changes of raw materials. Moreover, it was found that conjugated oligomers by introduction of phenylboronic acid moiety showed molecular recognition properties to ammonia gases by changes of fluorescence colors from green to blue.

1. 研究開始当初の背景

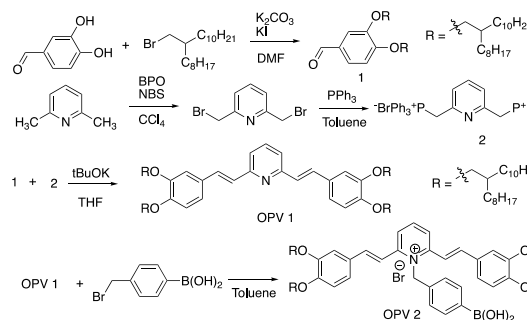
既存のガスセンサーは、半導体型のセンサーで対象となるガスを重量もしくは抵抗値の変化で検出することができ、警告音で有害ガスの存在を知らせてくれる。既存のガスセンサーは高感度ではあるが、耳の不自由な方は十分な恩恵を得ることができない。有害ガスの存在を視覚で確認することができれば、既存のガスセンサーでは補えない耳の不自由な方や電源のない屋外への設置など様々な場面に適用できるため、よりガスセンサーを活用できると考えた。

2. 研究の目的

しかしながら、本技術のガス分子認識能を持つ共役系有機液体は、多段階の合成反応を必要とし、収率の低いカップリング反応を経て合成できる。そのため、現状では多くの時間をかけても一度に数十 mg しか合成できない。ガスセンサーとして実用化するには、g オーダーの共役系有機液体を低コスト、短時間で合成する必要がある。そのため、現在の合成量では実用化は不可能に近い。そのため、合成時間・収率の向上・合成経路の最適化は実用化のためには必要不可欠である。これらのことから本研究では、共役系有機液体をガスセンサーとして実用化するために、収率・収量の改善

および低コスト化を目的として、現在の合成過程および原料の最適化を行い共役オリゴマーの実用化を目指し研究を行う。

3. 研究の方法



Scheme 1. Synthesis of OPV 1 and 2

合成スキームを以下に示した(Scheme 1)。2,4-dihydroxybenzaldehyde に長鎖アルキル基を Williamson 反応により導入した 1 を合成した。これに対して、2,6-dimethylpyridine のメチル基を臭素化後、トリフェニルホスフィンと反応させてリンイリド 2 を合成した。それぞれ合成した 1 と 2 を Wittig 反応により反応させることで目的とする OPV 1 を得た。さらに、OPV 1 のピリジン環にフェニルボロン酸部位を導入した OPV 2 を合成した。

合成した OPV 1 を基板上に塗布し、酸性ガス認識能について吸収・蛍光スペクトル測定および目視により蛍光色変化観察について検討を行った。同様に合成した OPV 2 を基板上に塗布し、アンモニアガス認識能について検討を行った。

4. 研究成果

以前の方法で合成した共役オリゴマーは、一回あたりの収量が 80mg であったのに対して、今回の OPV 1 は収量が 200 mg と大幅に向上するこ

とができた。これは、パラジウム触媒を用いたカップリング反応や官能基の保護・脱保護を行わず合成できたためだと考えられる。また、原料を見直し高価な触媒などを使用しなくなったため、100 mg 合成するためのコストが約 50%削減することができた。それにも関わらず OPV 1 は ppm オーダーの酸性ガス認識能を有し、酸性ガスを認識すると青色から緑色蛍光へと変化することが明らかとなった。

次に OPV 2 についてアンモニアガス認識能を検討した。その結果、溶液中における蛍光スペクトル測定から 10^{-10} M のアンモニアに対して蛍光強度の増加が確認できたことから ppb オーダーの認識感度を持つことが明らかとなった。さらに、薄膜状態における蛍光スペクトル測定から、アンモニアガスの曝露により 500 から 400nm に蛍光ピークが変化し、目視下で緑色から青色蛍光へと変化することが確認できた。そのため合成した OPV 2 はアンモニアガス認識能を示すことが明らかとなった。

以上の結果から酸性ガス認識能を持つ OPV 1 は、収量・収率・低コスト化に成功した。また、アンモニアガス認識能を有する OPV 2 の合成に成功した。

5. 主な発表論文等

〔特許出願〕(計 1 件)

- ① 足立直也「化合物、それを含んでなるアンモニア検出材料及びその製造方法、並びにそれを用いたアンモニアの検出方法」特願 2020-041889