

課題番号	Q20L-06
課題名 (和文)	糖類を選択的に認識可能な液体性共役系化合物の合成およびセンサーへの応用
課題名 (英文)	Synthesis and sensor application based on conjugated compound fluids for selective sugars sensing
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
共同研究者	所属 (学部、学科・学系・系列、職位)
	氏名
	所属 (学部、学科・学系・系列、職位)
	氏名
	所属 (学部、学科・学系・系列、職位)
	氏名
	所属 (学部、学科・学系・系列、職位)
	氏名

#### 研究成果の概要 (和文)

新たな構造の糖類認識部位を導入した室温下で液体性の共役系化合物の合成に成功した。この化合物は-10°C程度から室温まで結晶化することなく液体状態を保持し続けることを確認することができたことから、室温下で液体性の化合物であることが明らかとなった。次に、糖類認識脳について調査を行ったところ、THF/水の混合溶媒中においてグルコースを添加すると、蛍光強度が大きく増加した。そのため、合成した共役系化合物が糖類認識能を有することが明らかとなった。しかし、共役系化合物の薄膜を用いて固体状態の糖類認識能について検討を行ったが、共役系化合物の薄膜にグルコースを接触させても蛍光応答性は見られなかった。この結果から固体の糖類の認識能は示さなかったため、さらなる改良が必要であることが分かった。

#### 研究成果の概要 (英文)

In this study, we developed chemical sensors for glucose based on conjugated oligomers with phenylboronic acid. We synthesized conjugated oligomer (OPV 2) with phenylboronic acid and investigated by fluorescence measurement for glucose chemical sensors. The fluorescence spectrum and intensity of OPV 2 was changed from 375 nm to 380 nm by addition of glucose solution. This change is due to the phenylboronic acid moiety of OPV 2 captured hydroxy groups in glucose. These results suggested that the synthesized OPV 2 is turn-on type fluorescence chemical sensors for glucose.

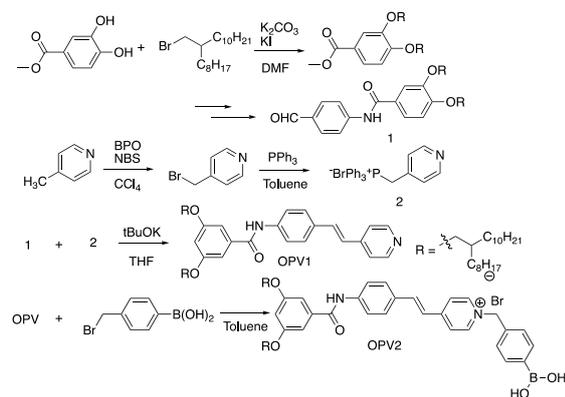
## 1. 研究開始当初の背景

共役系化合物を用いた化学センサーは、検出対象にあわせた分子認識部位を導入することで生体関連物質、糖類、や、酸・塩基などを溶液中で蛍光特性の変化から選択的に検出することができる。しかし、薄膜状態で共役系化合物は分子間相互作用により自己集合を起こすと蛍光特性が制限されてしまうため、溶液中以外の環境での分子認識能に関して課題を残している。そのため、「分子間相互作用の制御」と「分子認識部位」を両立した共役系化合物は、固体・気体分子を認識できると考えた。

## 2. 研究の目的

本研究の目的は、「分子間相互作用の制御」と「分子認識」を両立した液体性共役系化合物を合成し、その糖類認識能について蛍光特性および蛍光色の変化から明らかにすることである。そして、実際に合成した液体性共役系化合物を用いて、溶液中および固体の糖類を認識できるか、認識により蛍光色が変化するか、溶液中と固体の糖類で蛍光特性の変化に違いが生じるかについて確認する。これにより糖類を認識可能な共役系化合物の構造的な知見、糖類認識による蛍光特性の変化および、糖類の構造と蛍光色変化の関係が明らかになると考えている。

## 3. 研究の方法



Scheme 1. Synthesis of OPV 1 and 2

合成した共役系化合物の構造および反応経路をスキーム 1 に示した。

2,4-dihydroxybenzoic acid methyl ester に長鎖アルキル基を Williamson 反応により導入した後、DCC を用いた縮合反応を行いアミド基を持つ 1 を合

成した。これに対して、4-methylpyridine 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体 2 を合成した。それぞれ合成した 1 と 2 を tBuOK を触媒として Wittig 反応により反応させることで目的とする室温下液体性の 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 2 を THF 溶媒中に溶解もしくは基板上に塗布し、グルコー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る蛍光色変化観察を行うことで検討を行った。

## 4. 研究成果

合成した OPV 2 の融点を調査したところ、-10°C まで固体化しないことが冷却下における顕微鏡観察により明らかとなった。そのため、合成した OPV 2 が室温下で液体性の化合物であることが分かった。

次にグルコース認識能について検討を行った。OPV 2 の THF 溶液に対してグルコース水溶液をモル濃度比で 0.1~10 倍になるように混合溶液を調整し、蛍光スペクトル測定を行った。その結果、OPV 2 はグルコース濃度が上昇することで蛍光強度が上昇する Turn-on 型の蛍光応答性を示した。この結果から、OPV 2 はグルコースの添加により蛍光強度が増加することでグルコースを認識することが明らかとなった。さらに OPV 2 の薄膜に対して固体のグルコースを接触することで蛍光色に変化するか確認を行った。しかし、蛍光色の変化は観察されなかったため、固体のグルコースを認識することはできず、さらなる分子構造の改良が必要だと分かった。

以上の結果から、新規な液体性 OPV の合成に成功した。この OPV は溶液中ではグルコース認識能を示したが、固体のグルコース認識能は示さなかったことが明らかとなった。

## 5. 主な発表論文等

[招待講演] (計 1 件)

- ① 足立直也「共役系有機液体を用いた色の変化で検出できるガスセンサ」色材セミナー2021  
2021/3/24 オンライン