

課題番号	Q21P-01
課題名 (和文)	非自己組織化 $\pi$ -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 $\pi$ -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
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)

今回、新たに酸・塩基性ガスの両方を検出可能な液体性の共役系化合物を創出することができた。次に、酸・塩基性ガス認識について調査を行ったところ、薄膜状態において緑色蛍光であったが、酸性ガス中に曝すと黄色蛍光に、塩基性ガス中に曝すと青色蛍光へと変化した。さらに、目視下においても酸性ガス中では濃い黄色薄膜に、塩基性ガス中では透明な薄膜へと変化する事が分かった。また、しばらく静置するともとの薄膜色にもどったため、繰り返し特性を有していることが分かった。そのため、合成した共役系化合物が目視下、紫外線照射下のどちらでも酸性ガス・塩基性ガスを検出できることが明らかとなった。

#### 研究成果の概要 (英文)

In this study, we developed chemical sensors for acid and base gasses based on conjugated oligomers with tris pentafluorophenyl borane(PFPh). We synthesized new conjugated oligomer (OPV-PFPh) with PFPh and investigated by fluorescence measurement for acid/base gasses chemical sensors. The fluorescence spectrum of OPV-PFPh was changed from 505 nm to 510 or 490 nm by addition of acid/base gasses. This change is due to the PFPh moiety of OPV-PFPh captured of H<sup>+</sup> treatment of acid gas or released of PFPh moiety treatment of base gas. These results suggested that the synthesized OPV-PFPh is turn-on type fluorescence chemical sensors for acid/base gasses.

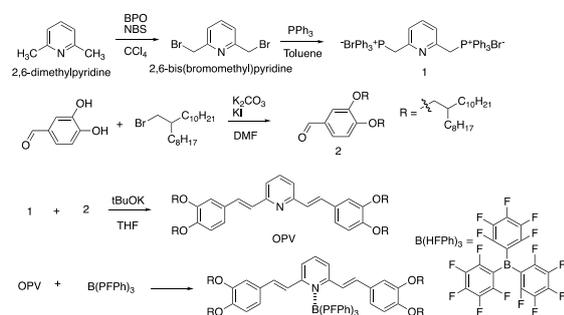
## 1. 研究開始当初の背景

既存のガスセンサーは、そのほとんどが半導体型のセンサーであるため、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、競合することなく新規なガスセンサーとして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化合物は、ガス濃度の検出限界や定量化に課題を残している。また、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、現状では一度に数百 mg しか合成できない。そこで、ガス濃度の定量化および共役系有機化合物の低コスト化および収率の向上を目的として研究を行った。実用化を念頭に置いた時、ガス濃度の定量化、合成時間・収率の向上・合成経路の最適化などは、必要不可欠であると考えた。これらのことから本研究では、液体性の共役系有機化合物をガスセンサーとして実用化するために、ガス濃度の定量化、および低コスト化を目指して研究を行う。

## 3. 研究の方法



Scheme 1. Synthesis of OPV-TFPh

3,4-dihydroxybenzaldehyde を出発原料に用いて、長鎖アルキル基を Williamson 反応により導入した 2 を合成した。次に、2,6-dimethylpyridine のメチル基を臭素化後、トリフェニルホスフィンを反応させてリンイド 1 を合成した。合成した 1 と 2

から Wittig 反応を行い OPV を合成した。さらに、OPV のピリジン環にトリスペンタフルオロフェニルボランを配位させて OPV-TFPh を合成した。

合成した OPV-TFPh をガラスまたはセルロース基板上に塗布し、酸性・塩基性ガス認識能について蛍光スペクトル測定と目視観察により検討した。

## 4. 研究成果

合成した OPV-TFPh は、一回あたり 250 mg と前回の結果 (150 mg) から向上できた。これは、複雑な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、最後に導入する TFPh がほぼ 100% の収率で導入できたことも大きな要因である。

次に OPV-TFPh の酸性・塩基性ガス認識能について検討を行った。スピコート法により作成した薄膜の蛍光スペクトルを測定したところ、505 nm に蛍光ピークが見られ緑色の蛍光色を示した。塩酸ガス中に曝したところ、510 nm に蛍光ピークがシフトし黄色の蛍光色へと変化した。次にアンモニアガス中に曝した結果、490 nm に蛍光ピークがシフトし青色の蛍光色へと変化した。さらに、セルロース上に作成した薄膜については、目視下で酸性ガスに曝すと薄膜が濃い黄色に、塩基性ガスに曝すと薄膜が透明に変化し、この変化は繰り返し確認できた。ガス濃度の定量化について検討したところ、アンモニアガス・塩酸ガスのどちらに対しても約 10 ppm で薄膜の色が変化することが確認できた。

これらの結果から、OPV-TFPh が酸・塩酸ガスを目視下でも繰り返し検出可能なガス認識材料であることが明らかになった。また、合成の最適化から収率の向上、ガスの定量化も一定の成果が得られた。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 (計 1 件)

足立直也 「目視型匂いセンサを可能とする有機蛍光体」クリーンテクノロジー2022年4月号  
査読無

〔特許出願〕 (計 1 件)

足立直也 「化合物、並びにそれを用いた酸及び塩基感応型のガスセンサー材料、発光材料及び酸塩基指示薬」特願 2022-012473