

水素ガス・酸素ガスで色と蛍光を制御する 分子技術の開発に成功

-水素・酸素ガス検知センサーや有機電子材料開発への応用に期待-

(概要説明)

熊本大学大学院先端科学研究部の石川勇人准教授、松田真生准教授らの研究グループは、クリーンなエネルギーとして注目されている水素ガス (H_2) および酸素ガス (O_2) と反応すると、色と蛍光が変化する分子の開発に世界で初めて成功しました。この反応による副産物は水 (H_2O) だけです。また、可逆的反応なので、繰り返し発光と消光のスイッチを切り替えることが可能です。この分子技術の将来的な用途は幅広く、水素・酸素ガスの検知センサーとしてだけでなく、水素・酸素ガスをエネルギーとする酸化-還元反応を利用した有機半導体や有機EL素子の特性制御への応用も期待されます。

【今後の展開】

今回開発した分子の応用例として、例えば、不活化ガスで満たした食品のパッケージ内に今回開発した分子の吸着シートを入れておけば、ブラックライト照射下で、パッケージを開けることなく食品の腐食を促進する酸素がパッケージ内に入っていないかどうか判断することができる可能性があります。また、ガスエネルギーを利用した有機蛍光材料、有機半導体、有機EL素子の特性制御などに利用されることも期待できます。今回発明した分子技術は、これまで、上記の有機材料で利用されていた電気エネルギーや、光エネルギーに加えて、**ガスエネルギーの新たな利用法を拓く革新的発見**と位置付けられます。

本研究成果は文部科学省科学研究費補助金の支援を受けてドイツWiley社が発刊している「*Angewandte Chemie International Edition*」オンライン版で2016年5月4日（水）に公開されました。

(<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/anie.201601906/full>)

また、本研究は熊本大学、山口大学、大阪大学との共同で行ったものです。

(説明)

【研究の背景と内容】

「多環芳香族化合物（ベンゼン環とよばれる基本構造が連なったものの一種）」は、主に光や電気をエネルギーとして発光するという特性があり、現在、蛍光材料・有機半導体・有機EL素子・有機太陽電池などに幅広く応用されています。近年では応用の幅を広げるため、特性を変える他の方法として

磁力や熱によって新たな特性を示す化合物の開発が課題となり、全世界で研究されています。今回、石川准教授・松田准教授らのグループは、この多環芳香族化合物の特性に大きな変化を与えるエネルギーとして、新たに水素ガス (H_2) の「還元力」と酸素ガス (O_2) の「酸化力」に着目しました。具体的には、「オルトキノン構造」と呼ばれる、水素・酸素ガスの持つ還元力・酸化力によって特性が変化するようなパーツを多環芳香族化合物へ導入し、還元と酸化により多環芳香族化合物の性質を自在に、かつ、劇的に変化させられるような化合物の開発を行ないました。

開発においては、初めに還元力・酸化力に応答する可能性のある化合物を選出し、計算化学の手法により、それらの候補化合物の中からコンピュータ上で理想的な色および蛍光特性変化を生み出す多環芳香族化合物を選別することに成功しました (図1)。

その後、計算化学上最も有力となった「ピセン-13,14-ジオン」を実際に化学合成するため、独自に合成法を開発しました (図2)。具体的には、安価に市販されている石油原料から、遷移金属触媒 (触媒: 化学反応速度を早める物質) によるカップリング反応、有機分子触媒による環形成反応といった、複数の化学反応を組み合わせた独自の手法でピセン-13,14-ジオンの効率的かつ大量の人工合成に成功しました。今回開発した合成手法は、この化合物だけでなく、様々な類似化合物合成に適応可能な非常に有用な手法となっています。

次に、合成したピセン-13,14-ジオンの溶液に、水素に還元力を持たせるために金属パラジウムという触媒が付着した金ナノシートを浸し、そこに水素ガスをバブリングする (ガスを溶液に吹き込む) と、計算化学で示唆された通りの劇的な色および蛍光特性変化が実際に観測されました (図3)。溶液の色は水素ガスによる還元に伴い黄色から無色へ変化し、同時に、蛍光を呈さなかった溶液は青色蛍光を呈するように変化します。また、吹き込むガスを水素から酸素へ変更するだけで逆の反応 (酸化) が起こり、水素を吹き込む前の状態へ完全に戻すことができます。さらに、これらの現象は、溶けている分子の酸化-還元反応による構造変化、特に「 π 共役系」と呼ばれる部分の伸張と分子のねじれひずみの変化に起因していることを、実験的及び計算化学的に合わせて明らかにしました (図4)。このオルトキノン構造を用いた π 共役系の伸張とねじれひずみによる芳香族化合物の特性変化は、これまでに報告例のない新しい知見となります。加えて、この一連のガスによる切り替え操作の際、副産物として生じるのは水 (H_2O) だけであり、環境に優しい技術であることも大きな特徴です。また、創製した多環芳香族化合物は、このガスを利用する切り替え操作により損壊することはないため、何度でも変化を観測でき、再利用性に優れています。

以上、今回発明した、**環境に優しいクリーンなガスエネルギーを有機材料の色や蛍光発光の変化へ結びつける分子技術**は、材料科学の分野で世界初の事例となります。

論文名 :

Redox Switching of Orthoquinone-Containing Aromatic Compounds with Hydrogen and Oxygen Gas

著者名 (*は責任著者) :

Kazuki Urakawa, Michinori Sumimoto, Mitsuhiro Arisawa, Masaki Matsuda*, Hayato Ishikawa*

掲載雑誌 :

Angewandte Chemie International Edition

DOI :

10.1002/anie.201601906

URL :

<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/anie.201601906/full>

【お問い合わせ先】

熊本大学大学院先端科学研究部

担当：准教授 石川勇人（いしかわはやと）

電話：096-342-3397

e-mail：ishikawa@sci.kumamoto-u.ac.jp

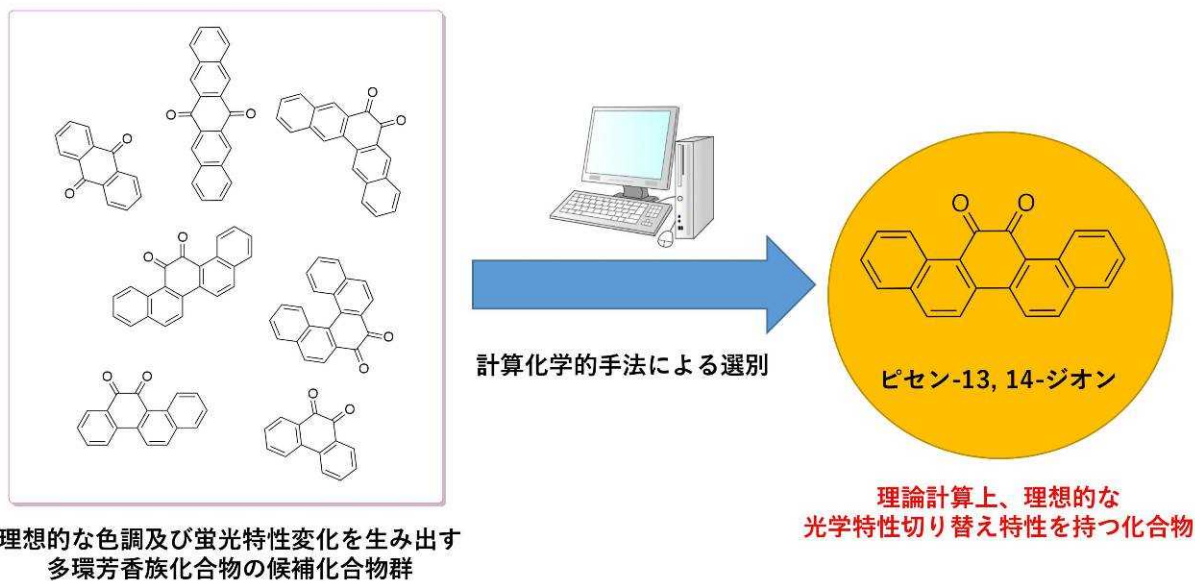


図1. 計算化学的手法を用いたガスによる色調及び蛍光変化を持つ化合物の選別

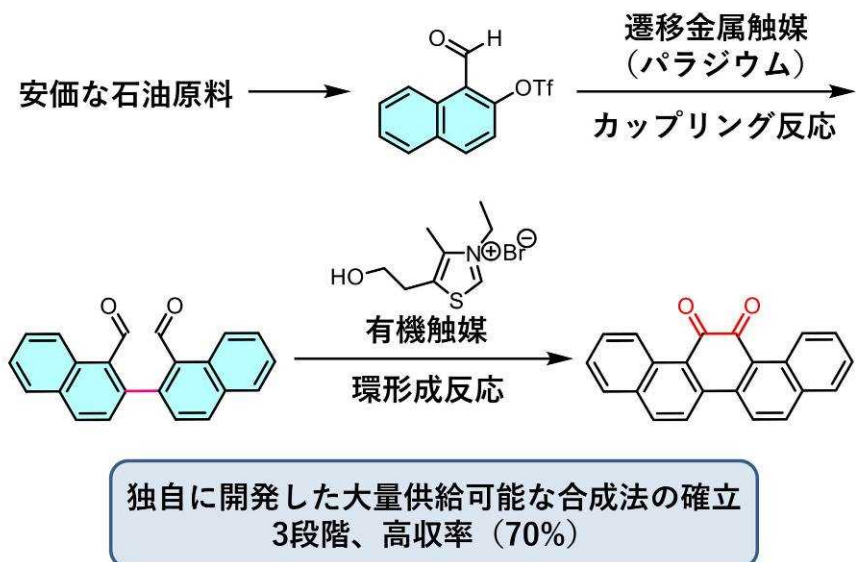


図2. ピセン-13, 14-ジオンの効率的合成法

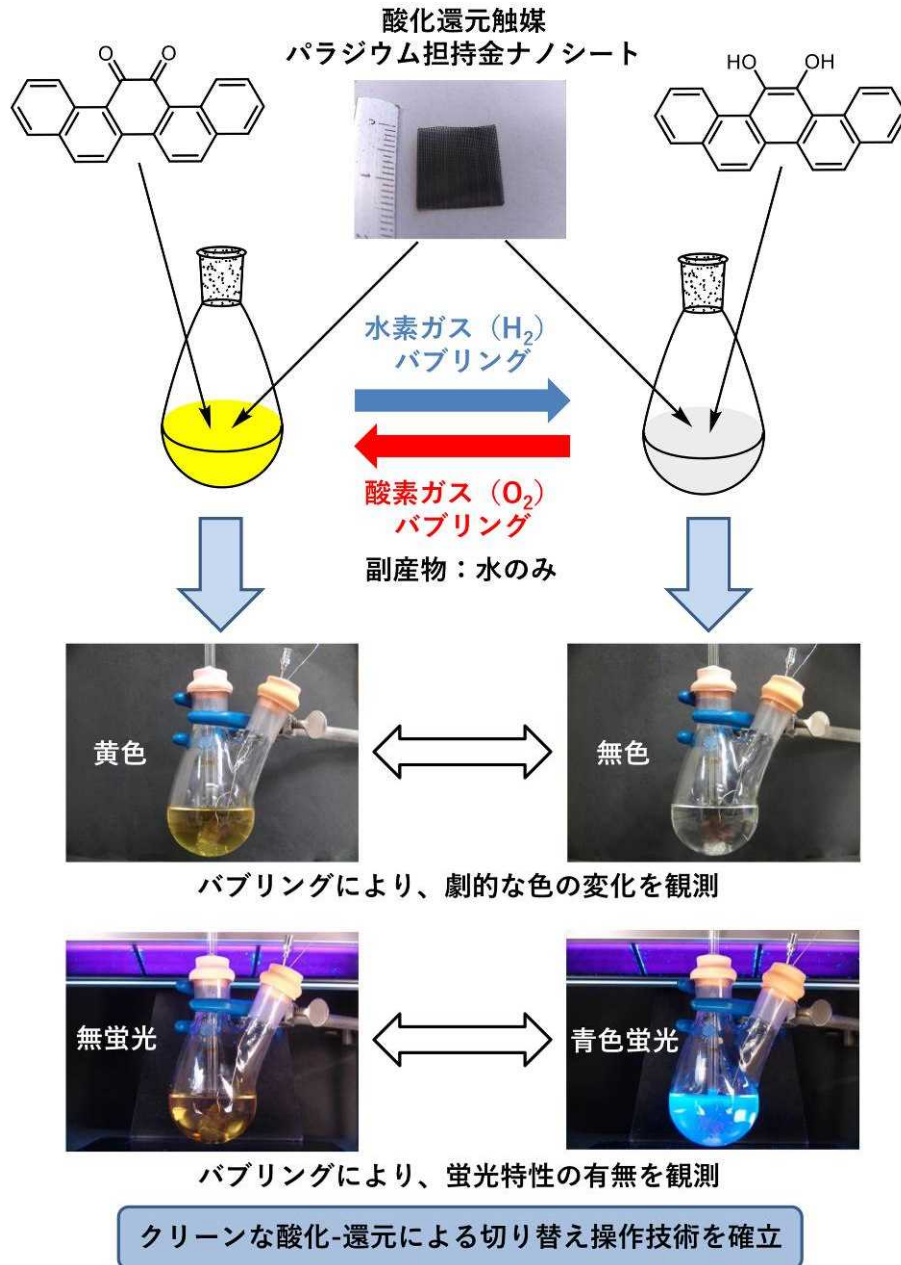
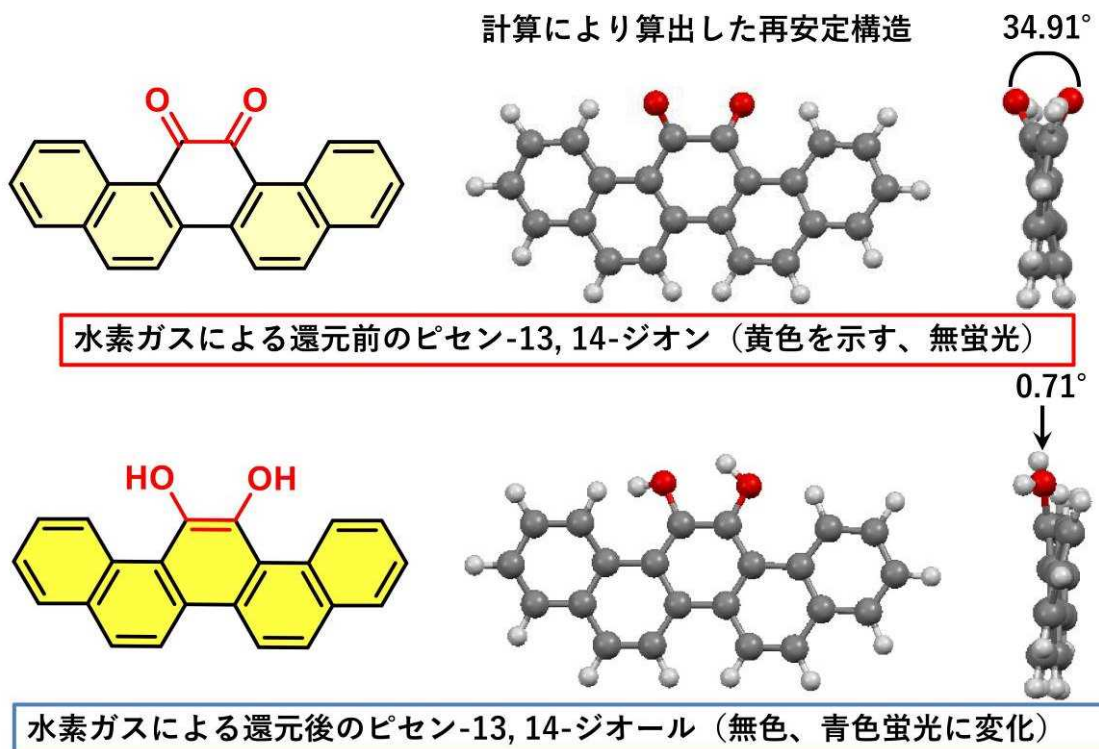


図3. ガスエネルギーを利用したクリーンな酸化-還元による切り替え操作と光学特性変化



分子のねじれひずみと π 共役系の違いが、色、蛍光特性変化を生み出していることを計算および実験により解明。

図4. 光学特性の変化を誘起する分子のねじれひずみ