

令和 2 年 6 月 5 日現在

機関番号：12701

研究種目：若手研究

研究期間：2018～2019

課題番号：18K14249

研究課題名（和文）水素ガスの蛍光検出を実現する革新的有機色素群の創製

研究課題名（英文）Creation of innovative organic dyes for realizing fluorescence detection of hydrogen gas

研究代表者

伊藤 傑（Ito, Suguru）

横浜国立大学・大学院工学研究院・准教授

研究者番号：80724418

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 4,700,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、ピレン環を有する芳香族アルデヒドに対し、高高いルイスペア（FLP）を用いた水素化反応を行うことで、貴金属を用いずに水素ガスを蛍光法により検出することに成功した。特に、ホルミル基のオルト位にジメチル基を有する誘導体では、水素ガスにより赤色から青色へと蛍光色が劇的に変化した。また、新規に合成した複素環式アルデヒドの結晶が、機械的刺激と加熱に段階的に応答する三色間の発光色変化を示すことを見出した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究で実証した水素ガスの検出法は、従来の水素ガスセンサとは異なり、貴金属を用いずに水素ガスを検出可能な光化学的手法であることから、安全性と検出感度の高い次世代の水素ガスセンサの開発に繋がることが期待される。また、機械的刺激と熱に段階的に応答する発光性有機結晶に関する成果は、発光スイッチング材料に関する学術的に新たな知見を与えるとともに、高感度な圧力センサやセキュリティ技術などへの応用にも繋がる。

研究成果の概要（英文）：In this study, hydrogen gas has been successfully detected by fluorescence spectroscopy in the absence of noble metals based on the hydrogenation of aromatic aldehydes bearing pyrene group using frustrated Lewis pairs (FLP). In particular, a derivative with dimethyl groups at the ortho-position of the formyl group shows a dramatic change in fluorescence color from red to blue on exposure to hydrogen gas. Moreover, newly synthesized crystals of heteroaromatic aldehydes exhibit a tricolor luminescent color change in response to mechanical stimulation and heating in a stepwise manner.

研究分野：有機合成化学、光化学、超分子化学

キーワード：水素ガス 蛍光 高高いルイスペア センサー

## 1. 研究開始当初の背景

水素は、エネルギー変換効率が高く環境負荷の小さい燃料として期待されており、水素燃料を利用する燃料電池自動車の実用化や水素ステーションの設置等、「水素社会」の実現に向けた取り組みが世界中で進められている。水素ガスは、密度が最小の漏れやすい気体であり、爆発範囲が広く着火エネルギーが極めて小さいため、「製造」、「貯蔵・輸送」、「利用」の各過程において水素漏洩を検出する水素ガスセンサの使用が不可欠である。既に、熱電式や半導体式の水素ガスセンサが実用化されているが、これらの電気センサは潜在的に火花発生による爆発の危険性があるため、安全面からは光化学センサが望ましい (*Sens. Actuators B* **2011**, 157, 329)。一方、ホウ素化合物は、空の p 軌道がルイス酸として働き、ルイス塩基との間で可逆的に“ボラート”を形成する性質を有している (図 1a)。ルイス塩基が嵩高いとボラートは形成されないが、2006 年、Stephan らは、「嵩高いルイスペア (FLP = Frustrated Lewis Pair)」により、常温常圧で水素分子の共有結合が開裂することを見出している (図 1b; *Science* **2006**, 314, 1124)。FLP を用いれば、穏和な条件でホルミル基を水素化できることなどが知られていたが、水素ガスの光化学センサに FLP を活用した例は報告されていなかった。

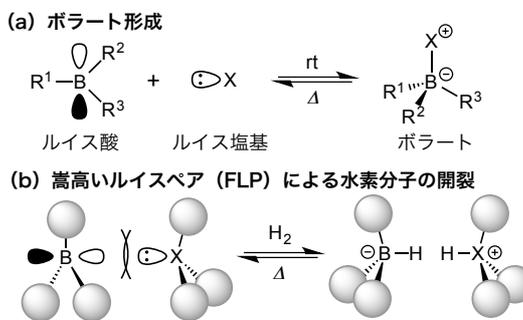


図 1. ボラート形成と FLP による水素分子開裂

## 2. 研究の目的

研究代表者は最近、圧力や摩擦などの機械的刺激や溶媒の極性、色素濃度に応答して蛍光特性が変化する有機色素の研究に従事している (*Chem. Commun.* **2017**, 53, 6323; *RSC Adv.* **2017**, 7, 16953)。これまでの研究で得た知見を活かし、本研究では、嵩高いルイスペア (FLP) を活用することで、貴金属を用いない水素ガスの光化学的検出を実現することを目的とした。具体的には、「水素化により蛍光特性が変化する有機色素を、FLP 触媒により水素化する方法」と、「水素ガスを活性化した際に光化学特性が変化する FLP 型有機色素」により、水素ガスの存在を可視光領域において検知可能な光化学センサを創製することを目指して研究を実施した。

## 3. 研究の方法

ピレン環を有する種々の芳香族アルデヒド誘導体を合成し、嵩高いルイス酸としてトリス(ペンタフルオロフェニル)ボラン、嵩高いルイス塩基としてピペリジン誘導体を用いることで、ホルミル基の水素化に基づく水素ガスの蛍光検出について検討を行った (図 2a)。また、ドナー・アクセプター型複素環式アルデヒドを合成し、その発光特性を評価するとともに、FLP を用いた水素化について検討した (図 2b)。さらに、トリアリールホスフィンを嵩高いルイス塩基として、FLP により水素分子を活性化することによる水素ガス検出についても検討した。

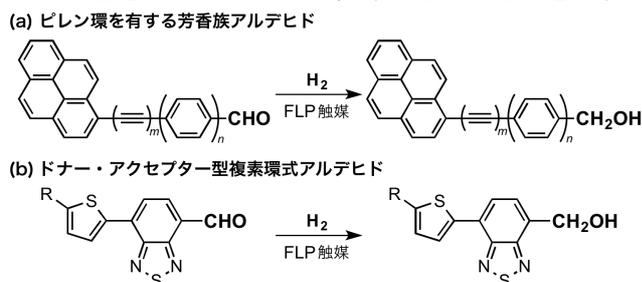


図 2. アルデヒドの水素化による水素ガス検出

## 4. 研究成果

### (1) ピレン環を有する芳香族アルデヒド誘導体と FLP による水素ガスの蛍光検出

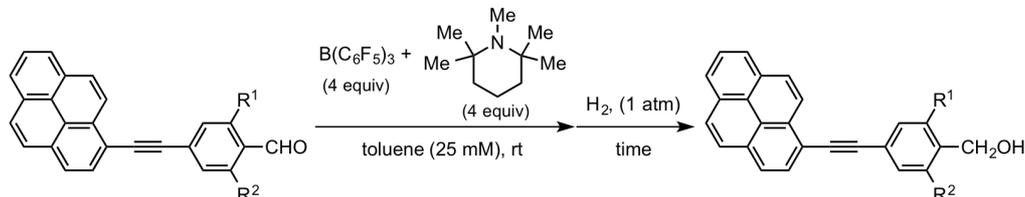
まず、ピレン環を有する芳香族アルデヒド **1**~**3** を合成し、トリス(ペンタフルオロフェニル)ボランとの間でボラートを形成させた際の発光特性と、対応するアルコールの発光特性を比較した (表 1)。アルデヒド **3** では、ボラート形成時と還元後のアルコールとの発光極大波長の差が 175 nm と大きく、かつ、アルコール体の蛍光量子収率 ( $\Phi_F$ ) が最も高いことが明らかとなった。そこで、アルデヒド **3** を用いた水素ガスの蛍光検出を検討した。

表 1. ピレン環を有する芳香族アルデヒド **1**~**3** のボラート形成時と還元後の発光特性

aldehyde	$\lambda_{em}$ (nm)		$\Delta\lambda_{em}$ (nm)	$\Phi_F$	
	borate	alcohol		borate	alcohol
<b>1</b>	562	483	79	0.39	0.03
<b>2</b>	656	470	186	0.10	0.09
<b>3</b>	668	493	175	0.07	0.67

トリス(ペンタフルオロフェニル)ボランと1,2,2,6,6-ペンタメチルピペリジンからなるFLP(4当量)の存在下、アルデヒド**3**をトルエン中(25 mM)、1気圧の水素ガスにより水素化した。反応は室温下60分以内に完結し、発光極大波長が668 nmから432 nmへと大きく変化するとともに、発光強度が大幅に増大した(図3a, b)。このとき、530 nm付近にも、生成したアルコールのエキシマー発光に由来すると考えられるブロードな発光が観測されており、系全体の発光色は赤色から青緑色へと変化する結果であった。エキシマー発光の抑制を目指し、ホルミル基のオルト位にメチル基、ジメチル基、ジエチル基を有する誘導体**4-6**を合成したところ、ジメチル体**5**の発光色が水素ガスに反応して赤色から青色( $\lambda_{em} = 402, 422$  nm)へと変化する事を見出した(図3c)。以上のように、FLPを活用することで、貴金属を用いない有機化合物のみからなる系において、水素ガスを明確な発光色の変化により検出できることを実証した。

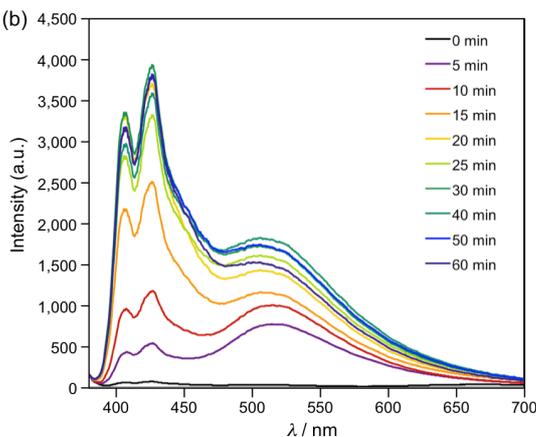
(a)



**3:**  $R^1 = R^2 = H$ ; **4:**  $R^1 = H, R^2 = Me$

**5:**  $R^1 = R^2 = Me$ ; **6:**  $R^1 = R^2 = Et$

(b)



(c)

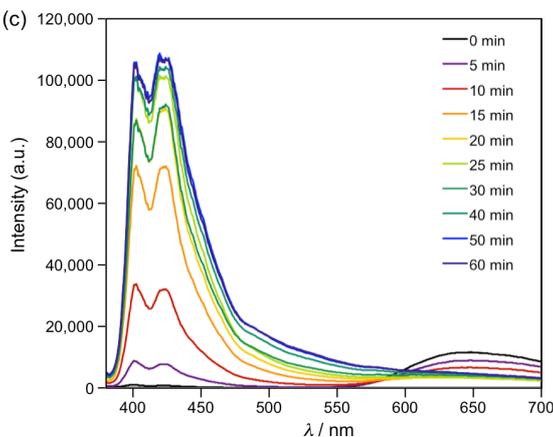


図3. 高いルイスペアによるアルデヒドの水素化に基づく水素ガスの蛍光検出

## (2) チェニルベンゾチアジアゾールカルボアルデヒドの発光特性

新規のドナー・アクセプター型複素環式アルデヒドとして、チェニルベンゾチアジアゾールカルボアルデヒド**7**を合成した(図4)。アルデヒド**7**は、水素ガスの蛍光検出においては、(1)のピレン環をもつ芳香族アルデヒド誘導体と比較して顕著な特性を示さなかったものの、結晶状態において、当初予期していなかった興味ある発光スイッチング特性を示す事を見出した。

アルデヒド**7**は、各種溶媒中では緑色～橙色に発光したが、結晶化すると大きく深色シフトし、赤色に発光した(発光極大波長:  $\lambda_{em} = 665$  nm)。赤色発光性結晶の**7**を、薬さじを用いてすり潰したところ、発光色は赤橙色( $\lambda_{em} = 644$  nm)に変化した。興味深いことに、赤橙色発光の状態を加熱すると、発光色は黄色( $\lambda_{em} = 560$  nm)に変化し、加熱後に再び薬さじを用いて機械的刺激を加えることで赤橙色発光の状態に戻った(図5a)。

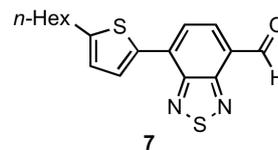


図4. アルデヒド**7**の構造式

単結晶X線構造解析より、赤色発光を示した**7**の結晶は、隣接する分子間でホルミル基の水素原子とベンゾチアジアゾール環の窒素原子、および、ホルミル基の酸素原子とチオフェン環の水素原子が近接した平面シート状構造を形成し、シート状構造同士がJ会合様に積層した構造であることが明らかとなった(図5b, c)。このため、溶液中と比較して長波長化した赤色発光を示したと推察される。また、粉末X線回折を測定したところ、**7**の結晶が示した回折ピーク強度は、機械的刺激を加えると低下し、加熱により回復することが明らかとなった。このとき、結晶状態では(001)面に由来する回折ピークの強度が(1-13)面に由来する回折ピークの強度よりも強かったが、加熱後の状態では両者の強度比が逆転した。(001)面は、平面分子の $\pi$ スタッキングによる積層構造の成長方向と、(1-13)面は分子平面と一致しており、再結晶と加熱による結晶化では成長する結晶面が異なるために発光色が異なったことが示唆された(図5d)。

このような、機械的刺激に反応して結晶状態の発光色が変わる現象は、メカノクロミック発光と呼ばれ、近年大きな注目を集めている。従来のメカノクロミック発光性結晶の大部分は、機械的刺激に反応して発光色が長波長化し、加熱により元に戻る二色間の発光色変化を示すが、本研究では、機械的刺激を加えると発光色が短波長化し、さらに加熱により短波長化する三色間の発光色変化を示す結晶を得ることに成功した。本研究で得られた知見は、望みとするメカノクロミック発光特性を有する結晶を合理的に設計する指針の確立に繋がると考えられる。

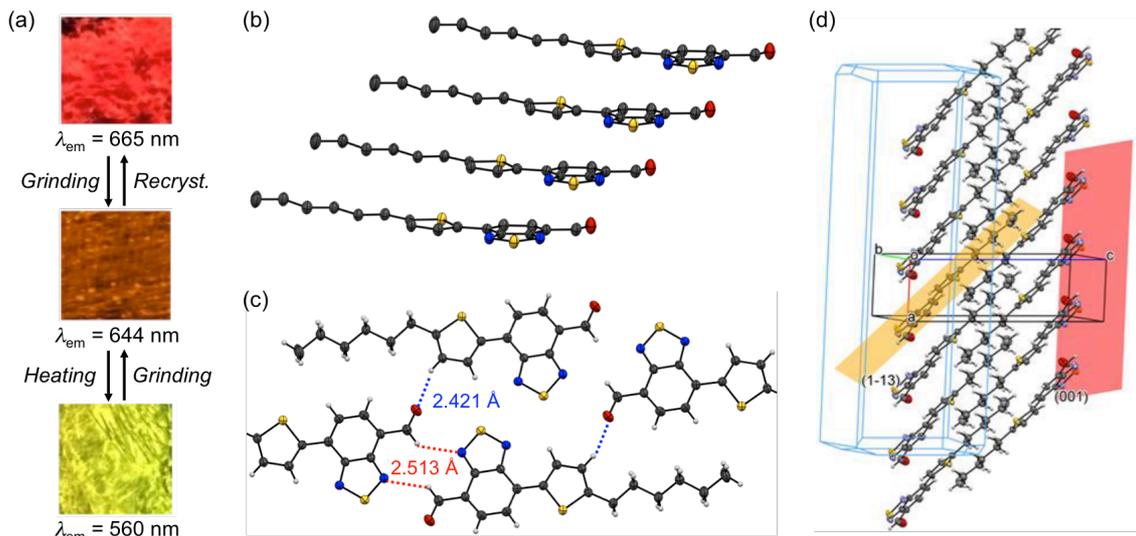


図 5. アルデヒド **7** の発光スイッチング特性と結晶構造

### (3) 有機リン化合物を嵩高いルイスペアとした水素ガスの蛍光検出

有機リン化合物を嵩高いルイスペアとして利用した水素ガスの検出についても検討を行った結果、水素ガス添加後に色調が変化する系を見出すことに成功した。トリス(ペンタフルオロフェニル)ボランを嵩高いルイス酸、トリアントリルホスフィンを嵩高いルイス塩基とした FLP を調製し、水素ガス置換したところ、徐々に色調が橙色から黄緑色に変化した。しかし、本研究では、FLP による水素分子の開裂を支持する実験結果は得られておらず、色調変化に長時間を要するといった課題が残されている。今後、本研究で得られた成果に基づき、詳細な機構の解析を行うことで、有機リン化合物を嵩高いルイスペアとした水素ガスの検出法を確立する。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計4件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 鈴木颯人、伊藤傑
2. 発表標題 高いルイスペアを活用した貴金属を用いない水素ガスの蛍光検出
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 吉田遼平、鈴木颯人、池谷美菜子、高橋昌平、伊藤傑
2. 発表標題 チエニルベンゾチアジアゾール誘導体の三色間メカノクロミック発光
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 鈴木颯人、伊藤傑
2. 発表標題 4-アリアルエチルベンズアルデヒド誘導体による貴金属を用いない水素ガスの蛍光検出
3. 学会等名 第9回CSJ化学フェスタ2019
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 鈴木颯人、伊藤傑
2. 発表標題 4-アリアルエチルベンズアルデヒド誘導体による水素ガスの蛍光検出
3. 学会等名 第40回光化学若手の会
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

有機化学研究室（伊藤傑研究室）  
<http://www.ito-lab.ynu.ac.jp>  
横浜国立大学 研究者総覧（伊藤傑）  
[https://er-web.ynu.ac.jp/html/ITO\\_Suguru/ja.html](https://er-web.ynu.ac.jp/html/ITO_Suguru/ja.html)

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----