

令和 6 年 6 月 18 日現在

機関番号：13601

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2021～2023

課題番号：21K04976

研究課題名(和文) 発光色が変わる新しい高分子材料～相分離クロミズムの発現理由と物性の探求～

研究課題名(英文) A new polymer material having the property of fluorescence wavelength change
-Exploration of reasons of expression and physical properties of phasing
chromism-

研究代表者

浜崎 亜富 (Hamasaki, Atom)

信州大学・学術研究院理学系・准教授

研究者番号：60510120

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：疎水的な蛍光性分子をPNIPAゲル(親水性の高分子ゲル)内に閉じ込めて吸脱水を行うだけで、発光波長を俊敏かつ可逆的に切り替えることができる新しいクロミズムになる。発光の切り替わりはモノマー由来とダイマー由来が切り替わることで起こることが実験の結果明らかになった。ダイマー発光は、実際には多数の分子が凝集することで発生し、水が無くなるとゲル骨格に「溶解」する形となるが、取り込んだ分子の水溶解度があまりにも低すぎると析出した分子は分散しない。しかし、溶解度を上げる工夫をすれば、脱水状態でゲル骨格への溶解が促進した。エネルギー移動を考慮して分子を取り込むと、色調のパラエティーを拡張できた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

近年、様々なクロミズムが報告され、その一部は実際に身の回りでも利用されている。その中で、化学結合をもたない状態で分子をゲル内に取り込み、内部で安定に存在させる手法の確立は、人海戦術的に分子設計、開発することが主流のクロミズムにおいて、開発スキームを抜本的に変える。本手法は発光性クロミズムを簡単に作成できる。発光デバイスの重要性は高まっており、LEDや有機ELなどは民生品でも多用されている。本課題でよりパラエティー豊かなクロミズムが見出されることで、目的への選択性の高い発光デバイスに展開できるため、これまでのクロミズムを補完あるいは代替し、産業や医療などのあらゆる分野に応用できる。

研究成果の概要(英文)：Simply confining hydrophobic fluorescent molecules in a PNIPA gel (hydrophilic polymer gel) and dehydrating them by absorption leads to a new chromism that can switch emission wavelengths in an agile and reversible manner. Experimental results show that the luminescence switching occurs by switching between monomer- and dimer-derived wavelengths. Dimer luminescence is actually generated by the aggregation of a large number of molecules, which "dissolve" into the gel backbone when the water runs out. However, if we devised a way to increase the solubility, the dissolution into the gel backbone would be accelerated, giving it chromism properties. The incorporation of molecules with consideration of energy transfers allowed for a wider variety of color changes.

研究分野：光化学・コロイド化学

キーワード：PNIPAゲル エキシマー発光 ゲル内の溶解度 相分離クロミズム エネルギー移動

1. 研究開始当初の背景

フォトクロミズム（光による分子構造変化）やエレクトロクロミズム（電場による酸化還元）は外部刺激で色調を可逆的に変化させる現象で、近年ではディスプレイ材料や記憶材料として民生品にも応用されている。色調の制御は、ほかにも pH, 溶媒, 熱, 圧力などで行えることが報告されており、クロミズムの研究は多岐にわたっている。これらのクロミズムにおける色調の変化は、外場で分子構造やイオン性などを変え、光吸収や発光の帯域を変えることで実現する。このため、開発には緻密な分子設計や合成が必要で、手間とコストがかかることも事実である。

申請者は最近、ポリ-N-イソプロピルアクリルアミド (PNIPA)ゲルの内部に芳香族分子のピレンをただ閉じ込め、33°C付近で温度スイングをして脱水（収縮）と吸水（膨潤）を行うだけで、Fig. 1(a) のようにゲルからの発光スペクトルが俊敏に切り替えることができることを報告した [A.Hamasaki et al. Chem. Lett., 2019, 48, 902]。人の体温程度の温度ではモノマー由来の蛍光 ($\lambda_{\max} = 390 \text{ nm}$) のみが、室温付近まで冷やしてゲルの吸水を促すとエキシマーの蛍光 ($\lambda_{\max} = 470 \text{ nm}$) のみが観測され、Fig. 1(b) に示すように、この変化は可逆的であった。エキシマー発光を示す際には、Fig. 2 の

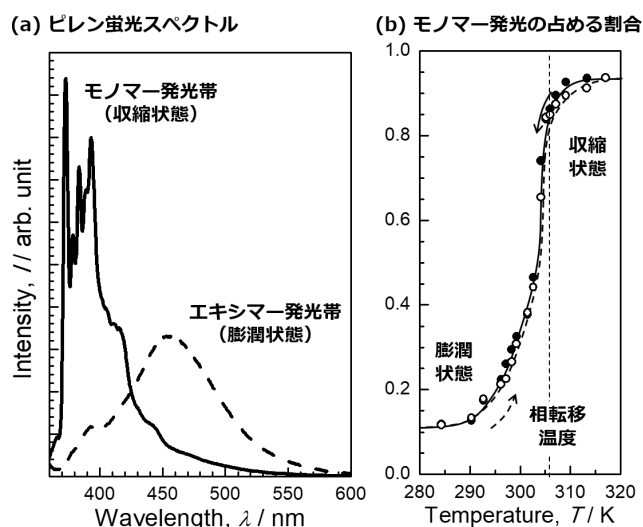


Fig.1. 膨潤・収縮状態でのピレン含有ゲルの発光スペクトルとモノマー発光強度の温度依存性

Fig. 2 の模式図に示すように水中でピレンが集合して液滴となる（ゲルの膨潤と収縮に瞬時に応答して色調が変化するので、結晶化はしていない）ことから、申請者はこれを『相分離クロミズム (Phasing chromism)』と命名した。この現象は、有機 EL や色素増感太陽電池のキーマテリアルの一つでもあるペリレン、医薬品の基本骨格にもなるアズレンなど、Fig.3 内に太字で示すいくつかの蛍光性の芳香族炭化水素での発現も確認しており、特定の分子のみの現象ではなかった。

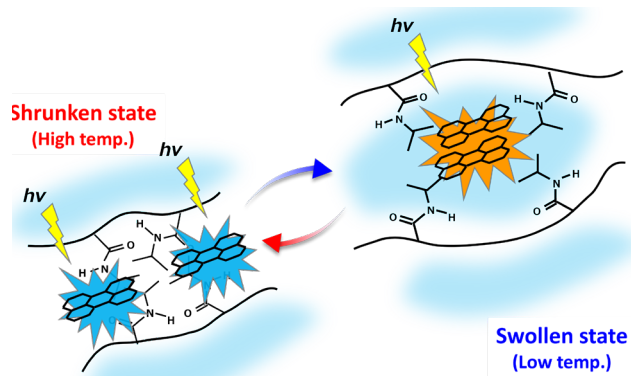


Fig.2. ゲル内における分子の凝集と分散のスキーム。

2. 研究の目的

相分離クロミズムの鍵になるエキシマー発光であるが、一般にエキシマー発光が認められる発光体は稀である。ところが、ゲル内では多数の分子でエキシマー発光がみられ、クロミズム自体も多くの分子で観測された。エキシマー状態の分子物性は不明点が多く「なぜエキシマー発光が PNIPA ゲル内でみられるか」が理解できていない。ゲル内に芳香族分子を導入した時の特徴を追求し、エキシマー形成の起源を探る。課題開始前に、エキシマー状態の起源が分子凝集体であることを予測していたことから、複数分子系で切り替り波長の拡大を目論んだ。最終的に、相分離クロミズムの特性とドライビングフォースを明確にし、クロミズムの拡張の礎とすることを目的として研究を行った。

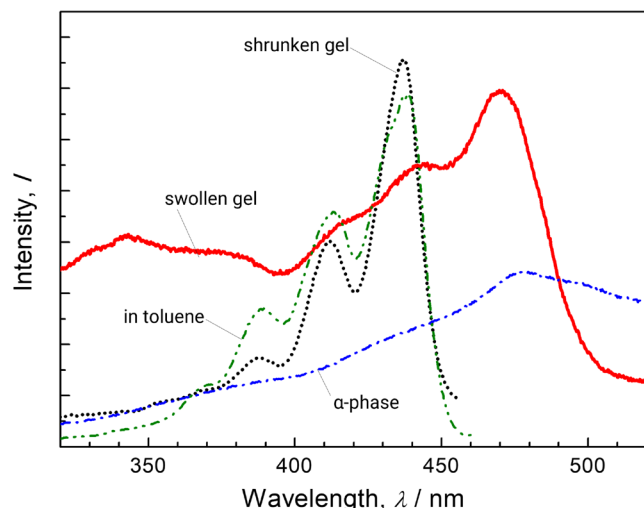


Fig.3. ペリレンの各種状態における励起スペクトル

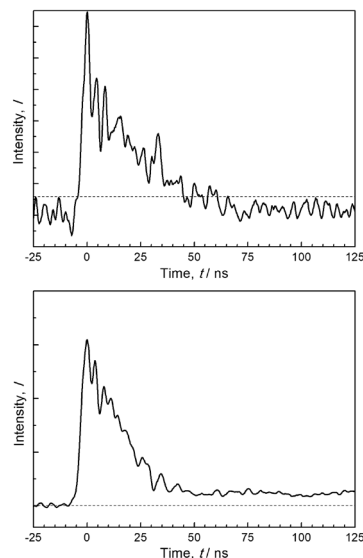


Fig.4. ペリレンの蛍光減衰曲線 (上：膨潤状態，下：収縮状態)

3. 研究の方法

本課題では「エキシマー状態の吸収特性」, 「エキシマーの励起状態の寿命」といった光物理過程を測定することで基礎的物性を明らかにした。「ゲルがエキシマー形成にどのような影響を与えているか?」, 「複数分子の同時取込みによる新規エキシマーの形成の可能性」について, 実験的に検討した。

4. 研究成果

【エキシマー状態の吸収特性および励起状態の寿命】 Fig. 3 には各種状態にあるペリレンの励起スペクトルを示す。ゲルが収縮状態にあるときの励起スペクトルは均一系溶媒（トルエン）中で見られるモノマー由来の吸収と一致した。これは、水分量の少ないゲル内ではゲル骨格が溶媒の役割を示し、ゲル骨格に分散することを示している。一方、膨潤状態のゲル中では、収縮状態や均一溶媒中とは異なる励起スペクトルとなった。スペクトルはブロードで、固体で見られるようなスペクトルであったが、安定相である α 相とも異なった。ゲル内では拡散律速凝集が起こることが推察され、ゆえに乱雑な状態な凝集体が生成したことがわかる。

Fig. 4 には、膨潤状態におけるエキシマー発光および収縮状態でのモノマー発光の減衰曲線を示す。ゲルの中に閉じ込められた分子はゲル骨格で束縛されるため、モノマーの寿命は均一系溶媒中の約 6 ns と比べて、やや長い 14 ns であった。また、エキシマー発光はモノマー発光よりもさらに長く 24 ns と解析され、複数分子が層間を持つ場合の特徴を示した。

【なぜゲル内では相分離が可能になるのか】本課題中では、ナフタレン、アントラセン、ピレン、ペリレン、テトラセン、ルブレン等の芳香族化合物をゲルの中に取り込み、クロミズムが発現するかの確認を行った。その中で、水溶解度が著しく低いテトラセンとルブレンは調製段階ですでに凝集体が析出したことを光学顕微鏡測定で確認できた。テトラセンの場合、収縮させても発光スペクトルには凝集体由来の発光ピークが残存し、明確な色調の切り替わりにはならなかった。しかし、THF を水に対して 20% 加えるとテトラセンの溶解度が下がることから、ゲル内での分散がおこるようになった。われわれは凝集体の構造を区別することをしないが、実際にはゆるい凝集から硬い凝集まで様々な形態があることが予想される。ゆるい凝集ではギブスエネルギーの谷が深く、一度凝集体ができてしまうと他の状態に移れないが、ゆるい凝集では外部環境が少し異なるだけで別の状態（例えば分散してモノマーを形成する）ことができるようになるため、ゆるい凝集体を作る分子の場合にはゲル内で凝集と分散が切り替わることができる。溶解度の調節はギブスエネルギーの調節に等しく、芳香族分子の水への溶解度に置いては $10^{-6} \sim 10^{-7} \text{M}$ 程

度の溶解度がクロミズムの発現に最適なことがわかった。

【複数分子を同時にキャプチャーした時の現象】当初、複数分子を同時にキャプチャーし、異分子ダイマーを作る予定であった。しかし、多環式芳香族化合物の場合は、一般的に環数の少ない分子から多い分子へのエネルギー移動が支配的になった。例えば、アントラセンに対し、わずかな量のテトラセンを添加してゲルに取り込んでアントラセンの吸収帯で励起すると、Fig. 5(a)に示すようにアントラセンからテトラセンにエネルギー移動が起こり、テトラセンが発光した。膨潤状態と収縮状態を比較すると、収縮状態よりも膨潤状態のほうがテトラセンの発光が強くなった。エネルギー移動は分子間距離が近ければ高効率で起こるようになるため、ゲルが収縮した時の分子が分散した状態と膨潤した時の分子が凝集した状態でエネルギー移動効率が上がるためである。ペリレンとルブレンを同時に取り込んだ時にもエネルギー移動は起こり、Fig. 5(b)のように膨潤状態ではルブレンの発光が顕著になるため、発光の色調が大きく変化することになった。このことより、2分子間の距離が重要となる現象では、吸収および発光が大きく切り替わることが示唆され、さらなるバリエーションの拡大が期待できることがわかった。

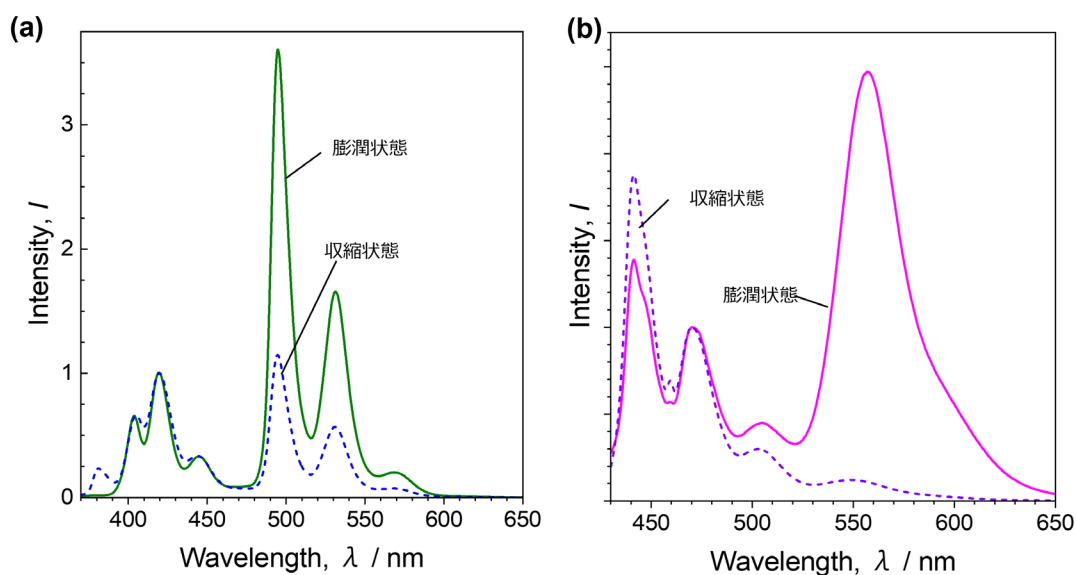


Fig. 5. (a) アントラセン-テトラセン混合状態における発光スペクトル.(b) ペリレン-ルブレン混合状態における発光スペクトル.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Hamasaki Atom, Kubo Kei, Harashima Miki, Katsuki Akio, Ozeki Sumio	4. 巻 125
2. 論文標題 Reversible Change between Excimer and Monomer Forms of Perylene Induced by Water Absorption and Dehydration of Poly-N-isopropylacrylamide Gel	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry B	6. 最初と最後の頁 2987 ~ 2993
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.0c11418	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Hamasaki Atom, Sawakoshi Ryo, Nagayama Mao, Katsuki Akio, Ozeki Sumio	4. 巻 443
2. 論文標題 Reversible control of energy transfer efficiency using thermoresponsive volume-phase-transition gel and application to luminescence chromism	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry	6. 最初と最後の頁 114817 ~ 114817
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jphotochem.2023.114817	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計15件（うち招待講演 0件/うち国際学会 0件）

1. 発表者名 浜崎 亜富, 大島 英明, 沢越 凌, 神田 麻緒, 勝木 明夫, 尾関 寿美男
2. 発表標題 分子間エネルギー移動に起因した相転移クロミズム
3. 学会等名 第73回コロイドおよび界面化学討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 温度応答性体積相転移ゲルが実現する発光クロミズム
2. 発表標題 浜崎 亜富, 沢越 凌, 大島 英明, 勝木 明夫, 尾関 寿美男
3. 学会等名 2022年光化学討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 浜崎亜富、久保圭、原島幹、勝木明夫、尾関寿美男
2. 発表標題 PNIPAゲルの体積相転移を利用した芳香族系分子の蛍光波長のスイッチング
3. 学会等名 2021年光化学討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 浜崎亜富、久保圭、原島幹、勝木明夫、尾関寿美男
2. 発表標題 PNIPAゲルの体積相転移を利用した芳香族炭化水素の蛍光波長スイッチング
3. 学会等名 第72回コロイドおよび界面化学討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 原島幹、勝木明夫、尾関寿美男、浜崎 亜富
2. 発表標題 PNIPAゲル内におけるテトラセン分子の凝集体形成と蛍光スペクトル
3. 学会等名 第72回コロイドおよび界面化学討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 浜崎 亜富, 渡邊 沙南, 勝木 明夫, 尾関 寿美男
2. 発表標題 分子の可逆的な凝集と分散がもたらすクロミック現象
3. 学会等名 2023年光化学討論会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 永山 麻緒、勝木 明夫、尾関 寿美男、浜崎 亜富
2. 発表標題 感温性体積相転移ゲル内の AIE分子の発光 消光の可逆的挙動
3. 学会等名 2023年光化学討論会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 鹿島 華帆里、永山 麻緒、勝木 明夫、尾関 寿美男、浜崎 亜富
2. 発表標題 二分子間エネルギー移動に由来する蛍光スペクトルの可逆的变化
3. 学会等名 2023年光化学討論会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 及川 宙哉、勝木 明夫、尾関 寿美男、浜崎 亜富
2. 発表標題 多環式芳香族化合物を利用した発光性クロミズムの色度座標における分布
3. 学会等名 2023年光化学討論会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 浜崎 亜富、内田 太郎、武内 裕香、勝木 明夫、尾関 寿美男
2. 発表標題 各種多環式芳香族化合物がPNIPAゲル内で示すクロミック挙動
3. 学会等名 第74回コロイドおよび界面化学討論会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 鹿島 華帆里、永山 麻緒、勝木 明夫、尾関 寿美男、浜崎 亜富
2. 発表標題 二分子間でのエネルギー移動効率の可逆的变化と相転移クロミズム
3. 学会等名 第74回コロイドおよび界面化学討論会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 永山 麻緒、勝木 明夫、尾関 寿美男、浜崎 亜富
2. 発表標題 ポリ-N-イソプロピルアクリルアミドゲル内への凝集誘起蛍光分子の取り込みと発光 消光の可逆的制御
3. 学会等名 第74回コロイドおよび界面化学討論会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 及川 宙哉、勝木 明夫、尾関 寿美男、浜崎 亜富
2. 発表標題 温度応答性ゲル内に束縛された分子の凝集と分散の挙動
3. 学会等名 第74回コロイドおよび界面化学討論会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 渡邊 沙南、勝木 明夫、尾関 寿美男、浜崎 亜富
2. 発表標題 相転移クロミズムを示す多環式芳香族化合物の種類拡大
3. 学会等名 第74回コロイドおよび界面化学討論会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 浜崎 亜富、内田 太郎、武内 裕香、勝木 明夫、尾関 寿美男
2. 発表標題 熱応答性体積相転移ゲルが誘起する発光クロミック現象の研究
3. 学会等名 第84回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2023年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

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
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------