

令和 6 年 4 月 5 日現在

機関番号：84510

研究種目：若手研究

研究期間：2019～2023

課題番号：19K15595

研究課題名（和文）メタロフォルダマーのばね特性を利用した応力発光材料の創製

研究課題名（英文）Invention of mechanophore materials by using spring properties of metallofoldamers

研究代表者

阿知良 浩人（Hirotto, Achira）

兵庫県立工業技術センター・その他部局等・研究員

研究者番号：60804648

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,300,000円

研究成果の概要（和文）：メタロフォルダマーの分子設計を行い、合成・構造解析を経て固体発光特性について対応する単核錯体と比較した。単核錯体の単結晶に紫外線を照射すると赤色りん光発光を示したのに対し、メタロフォルダマーの単結晶はほとんど発光しなかった。メタロフォルダマーの発光寿命は単核錯体の約半分、熱失活係数が約10倍であったことから、メタロフォルダマーの分子間の相互作用が強く、濃度消光を起こしていることが明らかになった。メタロフォルダマーの前駆体を高分子に分散し、膜形成すると高分子中でフォールディング構造を形成したまま凝集が抑えられ、発光が強くなり、発光寿命が約5倍に延びて熱失活係数も約10分の1に下がった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では分子サイズのばねのような構造をもつ物質が効率よく発光させるための改善方法を検討してきた。このような物質は凝集して濃度消光を起こしやすくなるため、高分子に分散させることでばねの形を保ったまま凝集を制御し、発光効率を向上させることができた。この手法を用いれば、微小応力に対するセンシングを発光で視覚的にとらえることができるため、微弱な応答を検出するための材料設計の指針につながると考えられる。

研究成果の概要（英文）：The molecular design of metallofoldamer was conducted and we compared solid-state luminescent properties of metallofoldamer with the corresponding mononuclear complex. The single crystal of mononuclear complex showed red phosphorescence by UV irradiation, whereas that of metallofoldamer did not exhibit luminescence. The luminescent life-time of metallofoldamer is equal to a half of mononuclear complex and the thermal deactivation constant of metallofoldamer is ten times as large as mononuclear complex, indicating that concentration quenching occurred due to strong intermolecular interaction between metallofoldamers. When the precursor of metallofoldamer was dispersed in polymer and the membrane was fabricated, the aggregation of the molecules was controlled with keeping folding structure, the luminescent life-time of the molecule was extended about five times as large as single crystal of metallofoldamer and the thermal deactivation constant was one tenth as large as single crystal.

研究分野：金属錯体

キーワード：メタロフォルダマー 固体発光 高分子 白金錯体 分光分析 りん光

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

包装産業において、輸送貨物試験の評価を精密に行うために、熱や応力などの刺激に対し高感度で繰り返し安定な応答信号を示すインジケータやセンサーが求められている。本研究では応力刺激に対する光学応答材料に着目する。このような材料の分子設計で特に考慮しなければならないのは「分子の集合状態をどのように制御するか」である。結晶多形のように、組成は同じであるが異なる集合状態を示す分子の場合、結晶を作製する際に化学的要因(分子構造、溶媒など)のみならず、温度・体積・攪拌などの物理的要因も考慮しなければならない。超分子的アプローチを導入すると、自己組織化により集合状態を制御することは可能であるが、外部刺激に対する構造変化を精密に制御することは難しい。

2. 研究の目的

本研究では、分子内フォールディング構造をもつ含金属有機分子(メタロフォルダマー)を用いて外部応力によりばねのような伸縮を起こすことで発光の増幅を検出することを目指した。

3. 研究の方法

固体状態で発光を示すためのメタロフォルダマーの分子設計を行った。設計した分子を合成し、溶存構造および結晶構造を水素の核磁気共鳴分光法(1H NMR)、単結晶X線構造解析、紫外可視分光光度計により対応する単核錯体と比較した。固体発光特性を蛍光分光光度計および時間分解吸収分光計で評価し、量子収率や発光寿命を算出した。また、応力発光を評価するための試料としてメタロフォルダマーが架橋した高分子材料の合成も行った。

4. 研究成果

まず、設計したメタロフォルダマー(図1、以下Pt₂L²4VPと称す)がフォールディング構造をとっているかどうか確認した。Pt₂L²4VPの単結晶X線構造解析に成功した。図2にあるように、白金イオンを中心として金属錯体ユニットが互いに交差しており、連結部位がらせん型にねじれた構造をとっていることが明らかとなった。1H NMRスペクトルで連結部位をもたない白金単核錯体(PtL¹4VP)と比較すると、一部のヘテロ環と芳香族環の水素が高磁場側にシフトしていることが確認された。これは、片側の錯体ユニットがもう片方の水素を遮蔽したことによるものであると考えられる。先行研究により、メタロフォルダマーのフォールディング構造が錯体の電子状態に影響をおよぼすことが報告されているため、希薄溶液状態での紫外可視光吸収スペクトルを測定した(図3)。どちらもスペクトルの概形には違いないが、Pt₂L²4VPの一部の振動構造が減衰し、PtL¹4VPよりも長波長側にシフトしていることが確認されたことからフォールディング構造に起因するものであった。また、図3で観測された400~500 nmの吸収バンドはMetal-to-Ligand Charge Transfer (MLCT)に由来することを時間依存密度汎関数理論(Time-dependent density-functional theory: TDDFT)計算で帰属した。溶液の蛍光・励起スペクトルを測定すると、励起波長を450 nmで設定すると両方の錯体でスペクトルのプロファイルに違いがみられず、600~700 nmの領域で発光のバンドが検出された。二つのピークトップ(610 nmおよび670 nm)をモニタリング波長として励起スペクトルを測定するとPt₂L²4VPがPtL¹4VPよりも長波長側にシフトしていたことから、このフォールディング構造が励起状態でも影響を及ぼしていることがわかった。また、この発光は三重項MLCTに由来するりん光発光であるとTD-DFT計算で帰属した。それぞれの結晶に紫外線を照射すると板状結

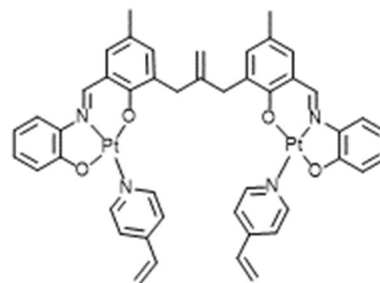


図1 メタロフォルダマー (Pt₂L²4VP) の分子構造

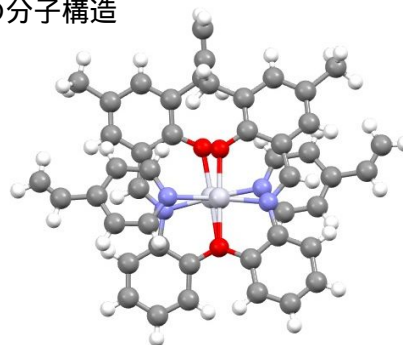


図2 Pt₂L²4VPの結晶構造

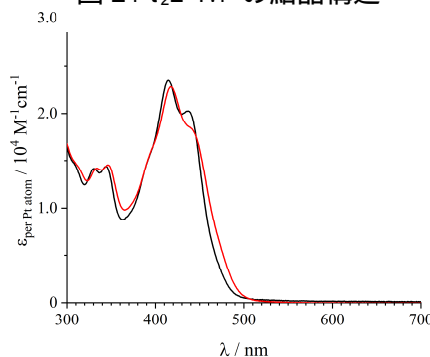


図3 Pt₂L²4VP(赤線)とPtL¹4VP(黒線)の紫外可視光吸収スペクトル

晶の PtL^14VP (図 4 a) は赤色発光 (図 4 b) を示したのに対し、ブロック状の Pt_2L^24VP (図 4 c) はほとんど発光しなかった (図 4 d)。量子収率および発光寿命を測定すると Pt_2L^24VP は PtL^14VP の約半分で熱失活係数が約 10 倍もあった。 Pt_2L^24VP の合成過程で得られる前駆体で dimethylsulfoxide (DMSO) が配位した複核錯体 (Pt_2L^2DMSO) は固体発光を示さなかったが、poly(4-vinylpyridine) (P4VP) に分散して膜形成すると黄色膜 (図 4 e) が紫外線照射により赤色発光を示した (図 4 f)。また、紫外可視光吸収スペクトルおよび蛍光・励起スペクトルを測定すると、溶液状態および薄膜状態のプロファイルが、 Pt_2L^24VP の溶液状態と同様の挙動を示した。量子収率は単結晶の Pt_2L^24VP と大差はなかったものの、発光寿命が約 5 倍に延び、熱失活係数が約 10 分の 1 に減少した。単結晶 X 線構造解析から、 Pt_2L^24VP はカラム状に集積した構造 (図 5 a) をとっており、分子間の相互作用が強く、濃度消光を起こしていると考えられる。それに対し、 Pt_2L^2DMSO を P4VP に分散すると配位子置換反応により DMSO から P4VP に入れ替わり、フォールディング構造が保たれたまま分散された (図 5 b)。それにより錯体間の凝集が抑えられ、発光寿命を延ばすことに成功した。P4VP の配位サイトを軸にして P4VP を含む共重合体を合成し、前駆体を組み合わせると同様の結果が得られたため、応力発光を評価するための材料設計の参考になった。

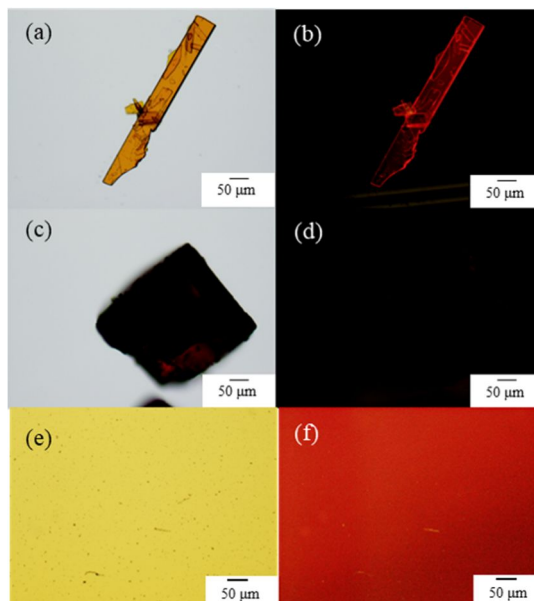


図 4 光学顕微鏡画像 (左半分) と蛍光画像 (右半分)

(a) と (b) PtL^14VP

(c) と (d) Pt_2L^24VP

(e) と (f) Pt_2L^2DMSO -P4VP

査読済み論文 (1 件)

Hiroto Achira, Masashi Nakamura, Motohiro Shidzuma, Seiji Watase, "Improvement of Solid Photoluminescence of Tridentate Schiff Base Pt(II) Foldamer by Hybridizing Poly(4-Vinylpyridine)", *Eur. J. Inorg. Chem.* 2022, e202200544.

学会発表 (1 件)

阿知良浩人、中村優志、静間基博、渡瀬星児「自発的らせん誘起する Schiff 塩基型白金複核錯体の固体発光特性」、第 41 回無機高分子研究討論会、東京理科大学神楽坂キャンパス (2022 年 11 月)

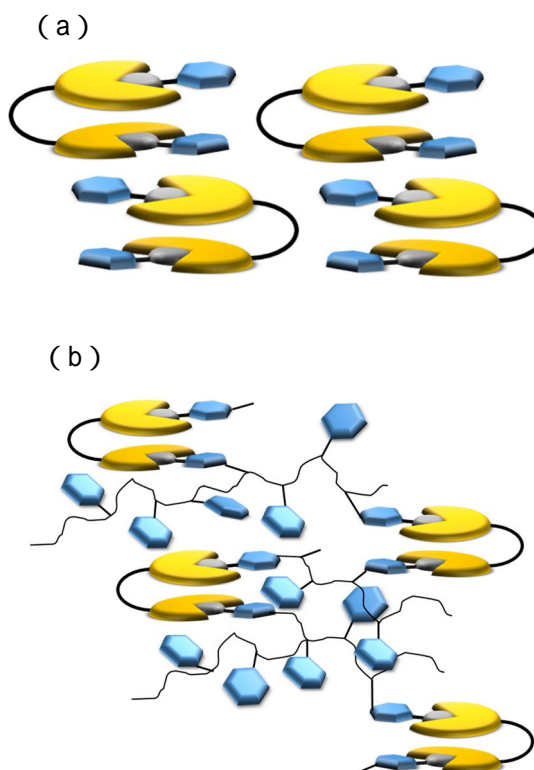


図 5 Pt_2L^24VP の集積構造 (a) と

Pt_2L^2DMSO -P4VP の分散構造 (b) の概念

図

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1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 Achira Hiroto, Nakamura Masashi, Shidzuma Motohiro, Watase Seiji	4. 巻 2022
2. 論文標題 Improvement of Solid Photoluminescence of Tridentate Schiff Base Pt(II) Foldamer by Hybridizing Poly (4-Vinylpyridine)	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 European Journal of Inorganic Chemistry	6. 最初と最後の頁 e202200544
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1002/ejic.202200544	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 -

〔学会発表〕 計2件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 阿知良浩人、中村優志、静間基博、渡瀬星児
2. 発表標題 自発的ラセン誘起するSchiff塩基白金複核錯体の固体発光特性
3. 学会等名 無機高分子研究会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 阿知良浩人
2. 発表標題 エステル化によるN-サリチリデンピレン誘導体の結晶多形の作製
3. 学会等名 日本熱測定学会第55回討論会
4. 発表年 2019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
研究協力者	中村 優志 (Nakamura Masashi)	地方独立行政法人大阪産業技術研究所 (84431)	

6. 研究組織（つづき）

	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
研究協力者	静間 基博 (Shidzuma Motohiro)	地方独立行政法人大阪産業技術研究所 (84431)	
研究協力者	渡瀬 星児 (Watase Seiji)	地方独立行政法人大阪産業技術研究所 (84431)	

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