

藤森科学技術振興財団 研究実施概要報告書

(西暦) 2022 年 5 月 12 日

公益財団法人藤森科学技術振興財団
理事長 藤森 明彦 殿

藤森科学技術振興財団の助成金による研究が終了しましたので、下記のとおり報告をいたします。

所属機関 京都大学

職 名 助教

氏 名 権 正行



【提出書類】

(1) 研究実施概要報告書(本紙)

添付書類(A4 版 3 枚以内): 研究状況を示す写真等の資料

(2) 収支報告書

添付書類: 助成金を充当した経費の領収書

領収書を添付しない場合: 支払一覧表と支払部門担当者確認署名

⑤

(1)テーマ

※スペースが足りない場合は、枠を追加いただいて構いません。

揮発性有機分子を検知・除去可能な発光センシングシステムの開発

(2)本研究の期間

(西暦) 2021年4月～2022年3月

(3)本研究の目的

空気中の揮発性有機溶媒分子はシックハウス症候群や化学物質過敏症の原因となるため、それらを高感度に検知することは重要である。フィルムセンサーは無電源で曲面や微小領域でも検出が可能となるため適用範囲が広いことと、特に変色ではなく発光色変化で検出可能となれば高感度化が見込まれ有用性が高い。さらに、最終的にはこれらの有害成分は除去することが必要である。そこで本研究では、発光色変化によって揮発性有機分子を検知し、除去も可能なフィルムセンサー材料の開発を行う。我々は最近、ある種のズズの超原子価錯体が固体でも高輝度発光を示し、さらには溶媒蒸気が配位することで発光色変化を引き起こされることを見出した。また、変化後の固体を加熱すると溶媒が脱離し、元に戻ることも明らかとなった。しかし、材料化を考えた場合、結晶状態では利用しにくく、より広範な用途に対応可能なフィルム化が理想的である。超原子価錯体は溶媒と直接反応するため、アモルファス状態のフィルムでも原理的には色彩変化を引き起こすことは可能である。この錯体の機能を利用して、揮発性有機溶媒の発光色変化による検知に加え、除去可能な高分子フィルムの作成を行う。

本研究が達成されれば、発光性有機材料開発における課題解決のための新戦略を提示できる。まず、一般的な有機発光色素は固体では分子間相互作用により光らない。本研究では、「超原子価錯体」という通常の元素よりも結合数の多い状態では置換基が混み合っていることを利用し、分子間相互作用を阻害し濃度消光を回避する。「超原子価化」が有機発光色素の欠点克服に有用であるという全く新しい戦略を示すことができる。従来の高分子材料で発光性フィルムを作製するには、他の材料との混合が立体的な側鎖の導入が必要であり、刺激応答性が失われていた。本研究では元素への配位を利用することで発光色変化を導出する。高分子材料開発の研究分野における問題となっていた濃度消光問題と刺激応答性の両立のための元素を用いた新戦略を提示できる。

本研究の特徴として、標的分子が予測可能な点が挙げられる。既存の有機結晶による揮発性有機分子を検出するセンサーは、分子取込による結晶形変化に由来した発光色変化が基本的なメカニズムになっている。特に分子取込が偶然に依るところが大きく、測定対象の予測は困難である。本研究では「超原子価錯体」に対する溶媒の配位に基づいており、中心金属への溶媒の配位が駆動力である。特にコンピュータ計算により配位結合エネルギーは容易に算出できるため、標的分子を予測することが可能となる。

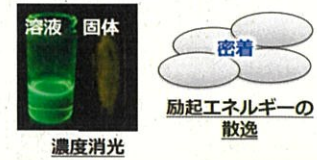
さらに本研究では、検出のみならず原因物質の除去を行う。我々はこれまで環境を調べる各種化学センサー・分子プローブを開発してきたが、そこで見付かった問題に対処することの必要性を感じてきた。本研究で環境センサーに「直す」機能を付与することで検知と修復をシームレスに行う技術の創出につながると考えている。本研究の遂行により、分子センシング・化学センサーの研究におけるパラダイムシフトを起こせることが期待できる。

(4)本研究の概要

<研究背景>

大多数の有機発光色素は溶液中では強く発光するが、固体では密集して濃度消光と呼ばれる現象で光らなくなる(図1)。一方、超原子価分子では濃度消光を抑制し、固体でも高輝度発光することが見出されてきた。元素周囲に多数の置換基が集約しているため、密集によるエネルギー散逸が起こらず、発光できたためと考えられる。さらに結晶粉末にジメチルスルホキシド(DMSO)をかざすと、DMSOが結合した超原子価分子が得られ、発光色が変化した(図2)。さらに、加熱すると元に戻った。DMSOは高沸点溶媒であり大気中に微量しか存在できないにもかかわらず検知できたことから、高感度検出が可能となったといえる。本研究ではこの錯体骨格を含む高分子フィルムを得ることで目的の材料を得る。

一般的な有機発光色素



最近発見したスズ超原子価錯体

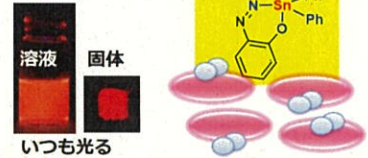


図1 濃度消光の例(上)と最近見出したスズ超原子価錯体の発光特性(下)

<研究実施計画>

研究は以下の4段階で進める。

①超原子価スズ錯体含有の高分子を合成する。

これまで開発に成功している錯体をモノマーとするため、重合性官能基を含む分子を合成する(スキーム1)。これらを用いて金属カップリング重合により高分子を合成する。

②センシング能を評価する。

上記の高分子をフィルム化し、得られたフィルムに溶媒蒸気をかざすことで、発光色変化を確認する(スキーム2左)。精製した高分子の溶液を調製し、スピコート法により薄膜のフィルムを作製する。予備検討により吸脱着ができていたDMSO検出を行う。

③DMSO蒸気の吸着、別の場所で加熱による脱離のサイクルを繰り返す、溶媒蒸気の除去が可能であることを実証する(スキーム2右)。

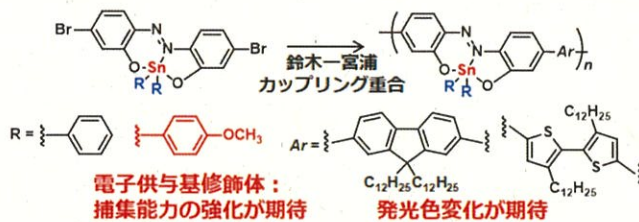
活性炭やシリカゲルなど物理吸着する物質と比較して、分子と1:1で吸着するため、本手法の方が単位重量当たりの処理量が高いことを示す。

④コンピュータ計算により、別の溶媒蒸気と結合する錯体構造を推測する。

その錯体を含む高分子を合成し、同様の手法でより他の種類の溶媒も検出・除去が可能であることを示す。具体的には、電子供与性基をスズに導入すると結合力の増強が示唆され、より配位力の弱いジメチルホルムアミド(DMF)などの溶媒分子でも結合することが予想されている(スキーム1)。上記と同様に、高分子合成、発光色変化の計測、吸脱着のサイクルについてDMFを用いて実施し、予想の妥当性を検証する。



図2 錯体へのDMSOの脱着



スキーム1 合成目標の高分子の構造



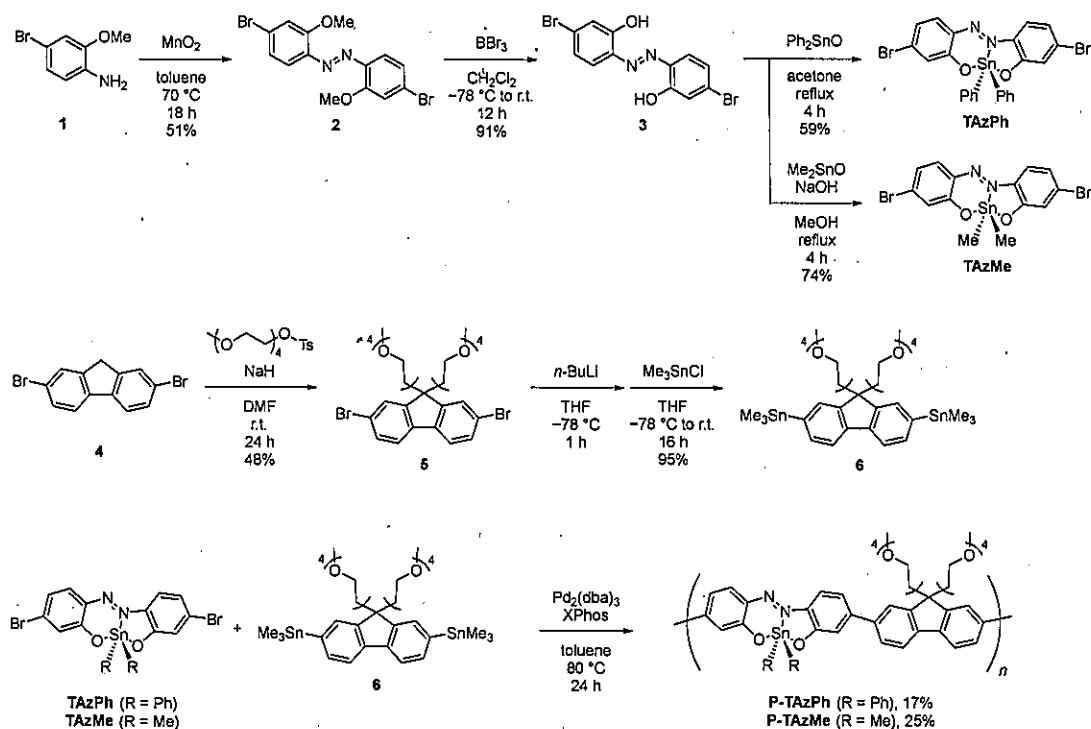
スキーム2 高分子フィルムを用いた揮発性分子の検出・除去システム

(5)本研究の内容及び成果

合成は以下のスキーム 3 に従って行った。アニリン誘導体(1)から酸化カップリングによってアゾベンゼン誘導体(2)を合成し、その後 BBr_3 を用いてメチル基を脱保護リガンド(3)を得た。得られたリガンドに対し、酸化ジフェニルスズを反応させることでモノマーである TAzPh を得た。スズ上の置換基の効果を確認するため、同様のリガンドに酸化ジメチルスズを反応させることで、TAzMe を得た。また、コモノマーについては、高い発光性を示すフルオレン誘導体を用い、DMSO などの配位性の極性溶媒との親和性を向上させるため、側鎖にテトラエチレングリコール鎖を導入した。具体的な合成法としては、フルオレン誘導体(4)に対し、トシル化したテトラエチレングリコールモノメチルエーテルおよび水素化ナトリウムを作用させることで化合物(5)を合成した後、リチオ化後に塩化トリメチルスズを作用させることでスタニル化を行い、モノマー(6)を得た。TAzPh または TAzMe とモノマー(6) を用いて、右田・小杉・Stille クロスカップリングにより重合反応を行い、共重合体である P-TAzPh および P-TAzMe をそれぞれ得た。得られた高分子は、再沈殿操作と高速液体クロマトグラフィーにて低分子量体を除去した。精製した高分子 P-TAzPh および P-TAzMe はそれぞれ、ポリスチレンを標準物質としたサイズ排除体積クロマトグラフィーにおいて数平均分子量 5,300, 重合度 5.2, 多分散度 1.4, 数平均分子量 6,200, 重合度 6.9, 多分散度 1.3 と見積もられた。高分子は十分な成膜性を有していた。

得られた高分子について、基本的物性を評価するため、希薄溶液中及びフィルム状態における紫外・可視・近赤外吸収スペクトル測定、発光スペクトル測定をそれぞれ行った。溶媒効果について検討することで、高分子においても低分子と同様の溶媒配位性が起こりうることを確認した。さらに、フィルム状態における DMSO 吸着実験を行い、色彩変化の可逆性について評価を行った。その後、DMSO 以外の溶媒に対する応答性の評価を行い、スズ上の置換基が吸着性や脱着性に与える影響について評価した。さらに、DMSO の結合定数を実測することで、吸着性と脱着性および可逆性と結合定数の関係性を評価した。

これらの実験により、結晶状態でのみ発現していた揮発性溶媒分子の吸脱着現象がフィルム状態でも起こりうることを実証することに成功した。さらに、吸脱着に連動して可逆的にフィルムの色彩が変化することも見出した。超原子価の可逆的な配位数変化を駆動力とする本成果は、アモルファス状態のフィルムにおいても溶媒を検知可能であるという、溶媒認識システムにブレイクスルーを起こし得る結果であると言え、更なる高感度化や溶媒適用範囲の増加に向けて発展性が期待できる。



スキーム 3. モノマーおよびポリマーの合成経路

(6) 本研究の考察

溶媒に対する応答性を確認するため、希薄溶液状態における吸収スペクトル及び発光スペクトル測定を行った。測定は、非配位性溶媒中(トルエン、 1.0×10^{-5} M)と配位性溶媒中(DMSO/トルエン = 99/1 v/v、 1.0×10^{-5} M)の条件でそれぞれ行った。結果を図 3 に示す。P-TAzPh において、溶媒の種類によってスペクトルが変化し、配位性の溶媒中で短波長シフトすることが分かった(図 3A)。P-TAzMe においても同様の変化を示したが、発光スペクトルにおいて極大発光波長の値は変化せず、配位分子との相互作用が比較的弱いのではないかと考えられた(図 3B)。

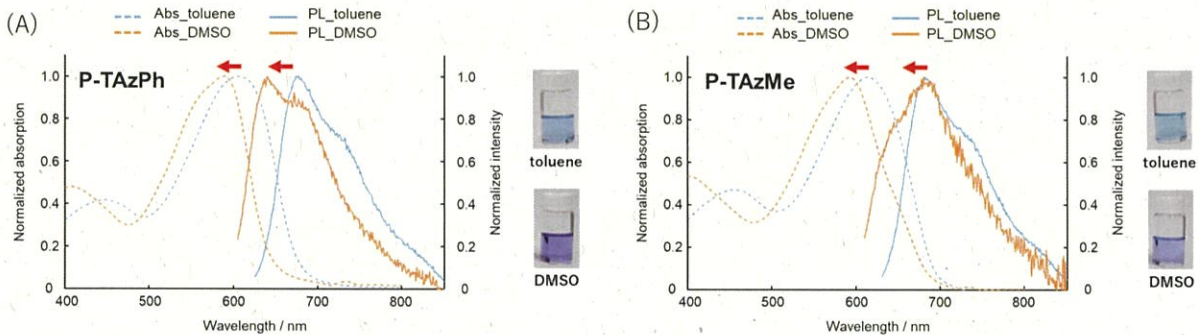


図 3 (A)P-TAzPh と(B)P-TAzMe の吸収(点線)・発光(実線)スペクトル測定の結果。
写真は室内灯下での各測定溶液の見た目。

続いて、フィルム状態について吸収スペクトル測定を行った。フィルムは高分子のクロロホルム溶液(1 mg/300 μ L)を調製し、石英基板上にスピコート後、真空乾燥させることで作製した。測定の結果を図 4 に示す。P-TAzPh では、得られたフィルムを DMSO 蒸気に曝露することで希薄溶液と同様のスペクトルの短波長化が観測された(図 4A)。さらに、ドライヤーによって室温で送風することで、DMSO の脱離が起こり、スペクトルの形状が初期状態に回復することが分かった。つまり、高分子の薄膜を用いて、DMSO 蒸気の可逆的な吸脱着が簡便な条件によって行え、色変化によってその様子を可視化することに成功した。一方、P-TAzMe では、DMSO 蒸気の曝露によるスペクトル変化は観測されず、DMSO が吸着していないことが分かった(図 4B)。この原因を調査するため、モノマーである TAzPh と TAzMe に対し、トルエン中で DMSO に対する結合定数の算出を行った。吸収スペクトルの変化から数値を算出したところ、TAzPh では結合定数 $K_a = 11 \text{ M}^{-1}$ 、TAzMe では $K_a = 2.8 \text{ M}^{-1}$ となり、TAzPh の配位能が約 4 倍大きいことが分かった。このモノマー単位における配位能の差がフィルム状態での応答性に影響を与えたのだと考えられる。

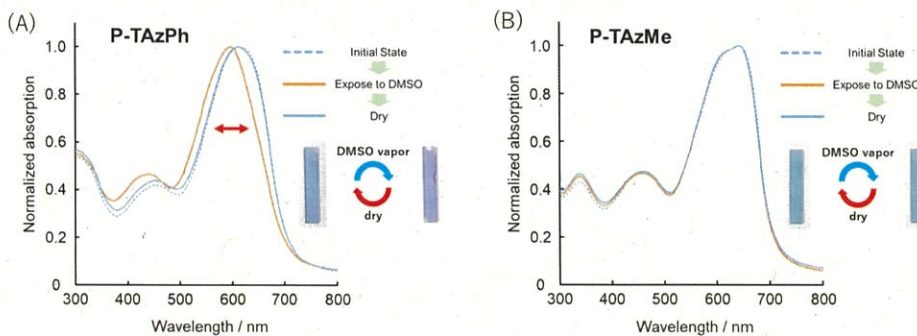


図 4 (A)P-TAzPh と(B)P-TAzMe のフィルム状態における吸収スペクトル測定の結果。
蒸気応答性と可逆性を調査。写真は室内灯下でのフィルムの見た目。

以上、結晶性でしか見られなかった DMSO の応答を材料化が可能なフィルム状態で実現することができた。今回は波長が近赤外領域にあり、フィルム化によって発光性が大幅に低下してしまったため、発光による高感度検出には至らなかった。今後、結合定数の更なる増加、可視光領域での検出へと分子設計の改良を行う予定である。その後、計算化学による性能予測や他の吸脱着材料に対する本手法の有用性を検証する予定である。

⑤

(7)共同研究者(所属機関名、役職、氏名)

該当なし

(8)本研究の成果の公表先

<学会発表>

- ・日本化学会第 101 春季年会 (2021 年 3 月)
- ・第 70 回高分子学会年次大会 (2021 年 5 月)
- ・第 70 回高分子討論会 (2021 年 9 月)
- ・日本化学会第 102 春季年会 (2022 年 3 月)

現在、論文を執筆中であり、国際誌への公表を予定している。

[注]この報告書を当財団のホームページ等に掲載します。予めご了承ください。