

整理番号	2023-J-056	報告者氏名	権 正行
------	------------	-------	------

研究課題名

揮発性物質の吸脱着が視認可能な π 共役系高分子薄膜センサーの開発

<代表研究者> 機関名：京都大学 職名：助教 氏名：権 正行

<共同研究者> 機関名： 職名： 氏名：
 機関名： 職名： 氏名：
 機関名： 職名： 氏名：
 機関名： 職名： 氏名：

<研究内容・成果等の要約>

本研究では、元素が化学物質を吸脱着する機能を利用して高分子薄膜の発光色変化を誘導し、高感度かつ可逆的に有害揮発性物質を検知・除去する高分子薄膜の作製を目的とする。空気中の揮発性有機溶媒分子は化学物質過敏症の原因となるだけでなく材料の劣化を招くため、それらを高感度に検知することは重要である。電子情報材料の一種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、特に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。申請者は最近、高周期典型元素であるスズ (原子番号 50、Sn) が5本以上の化学結合を有する超原子価状態を形成し、固体発光を示すだけでなく溶媒蒸気が配位することで発光色に変化する現象を新たに見出した。また、変化後の固体を加熱すると溶媒が脱離し、元に戻ることが明らかとなった。この元素の持つ高度機能を高分子薄膜へと応用し、化学物質の吸脱着を発光色変化として認識することで検知・除去可能な材料が創出可能であると期待した。

まず、超原子価スズ化合物を合成し、アミンに対する吸着能を評価した。その結果、モノアミンであるプロピルアミンに比べ、ジアミンであるエチレンジアミンに対し約200倍の結合能を有することが分かった。X線単結晶構造解析の結果、エチレンジアミンがキレート配位することで7配位の超原子価スズが形成されていることが分かり、2座配位子によるキレート効果が結合能の大幅な向上を実現していること、スズの7配位化が可能であることが同時に分かった。続いて、超原子価スズ化合物とテトラエチレングリコールを側鎖に有するフルオレンユニットを Stille カップリング法により共重合することで、超原子価スズを含む π 共役系高分子を合成した。重合度は18であり、十分な成膜性を有していた。スピンコート法によって薄膜を作製し、アミン蒸気に対する吸着試験を行った。その結果、エチレンジアミンを配位させることで、薄膜の色が青緑色→紫色へと変化し、80℃で薄膜を加熱により紫→青緑へと戻ることが分かった。すなわち、超原子価スズの7配位化を利用することで、揮発物質であるアミンの検知と除去を行える可逆センサーへと利用可能であることが分かった。さらに、固体2座配位子である1,10-フェナントロリンを利用することで、7配位化した状態で成膜が可能であることが分かった。こちらも加熱により脱着可能であり、温度上昇の履歴を記録可能な温度センサーへと応用可能であることを見出した。以上、超原子価スズを含む π 共役系高分子によって、揮発性物質の吸脱着が視認可能な π 共役系高分子薄膜センサーの開発に成功した。

<研究発表（口頭、ポスター、誌上別）>

口頭発表

1. 権 正行、森崎祐介、田中一生
超原子価スズ化合物の7配位化と高分子薄膜アミンセンサーへの応用
第42回無機高分子討論会
2. 権 正行、柴原溪介、森崎祐介、田中一生
超原子価スズ化合物を含む共役系高分子の創出と薄膜蒸気センサーへの展開
第73回高分子学会年次大会

<研究の目的、経過、結果、考察（5000字程度、中間報告は2000字程度）>

<研究背景・目的>

空気中の揮発性有機溶媒分子は化学物質過敏症の原因となるだけでなく材料の劣化を招くため、それらを高感度に検知することは重要である。電子情報材料の一種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、特に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。申請者は最近、高周期典型元素であるスズ（原子番号50、Sn）が5本以上の化学結合を有する超原子価状態を形成し、固体発光を示すだけでなく溶媒蒸気が配位することで発光色に変化する現象を新たに見出した（Figure 1）[1]。また、変化後の固体を加熱すると溶媒が脱離し、元に戻ることが明らかとなった。この元素の持つ高度機能を高分子薄膜へと応用し、化学物質の吸脱着を発光色変化として認識することで検知・除去可能な材料が創出可能であると期待した。そこで、本研究では、元素が化学物質を吸脱着する機能を利用して高分子薄膜の発光色変化を誘導し、高感度かつ可逆的に有害揮発性物質を検知・除去する高分子薄膜の作製を目的とする[2]。

具体的には、揮発性物質、特にアミンなどの有害物質の検出機能を高分子薄膜に発現させる。さらに、溶媒の吸脱着が可能な特徴を利用して、有害物質の検出と除去を目視で検出可能であることを実証する。有機物発光体を利用した化学物質検知システムの構築は、分子設計の難しさからその開発例は極めて少ない。特に高分子薄膜の報告はその需要に反して極めて稀であり、色変化を起こせる設計はほぼ存在しない。上記の超原子価状態を利用するシステムは結晶のみの現象であり、塗料として試験紙などへの加工も可能であるより一般性があり用途の広い材料化が困難であるといった課題が存在する。まず、超原子価状態を利用することで、分子設計の難しさを解決できる。本化合物は安価な原料から容易に合成が可能であり、高分子化も問題なく行えることを確認している。超原子価状態による色変化は物理吸着ではなく化学吸着を利用していることが特徴的である。つまり、反応点は超原子価を形成する元素であり化学物質の吸着を直接的に感知することができる。そのため、高分子薄膜のような非晶性物質においてもこの検知システムは十分機能することが期待され、結晶中でしか起こせなかった現象をより広範な材料化へ適用可能にすることができると期待している。本研究において、超原子価状態を利用した固体・薄膜発光性高分子を得ること、この高分子を用いた配位性化学物質の認識を高分子薄膜の発光を含む色彩変化で検知可能であることを証明することを目標とする。究極的には、化学物質吸着による触媒的相互作用を発揮し、例えば酸化チタンなどの光触媒と複合化することで、化学物質の検知・分解除去システムの構築が可能になり、さらに適用溶媒の範囲も高分子の分子設計によってコントロール可能になればと期待している。

<研究の結果、考察>

ブロモ基を有する超原子価スズアゾベンゼン化合物(TAz)は、対応するアゾベンゼン三座配位子(L)にジフェニル酸化スズを作用させ、再結晶操作によって収率59%で単離した(Scheme 1)。化合物の確認は ^1H NMR測定、 ^{13}C NMR測定、 ^{119}Sn NMR測定、質量分析測定によってそれぞれ行い、目的の化合物が合成できていることを確認した。

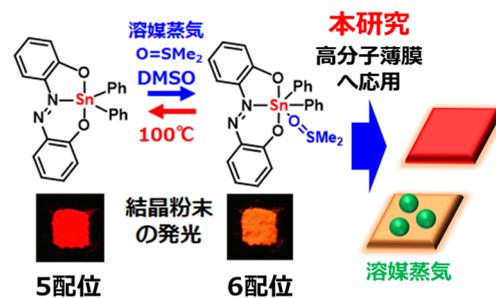
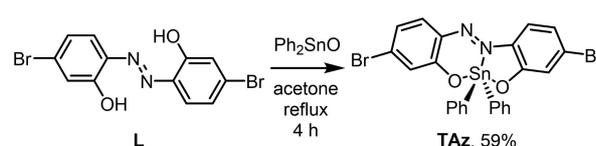


Figure 1. 発光色変化の仕組みと目的



Scheme 1. Synthesis of TAz.

得られた **TAz** に対し、先行研究で 6 配位化が確認されていた単座配位子であるジメチルスルホキシド(DMSO) [1]、単座配位子のアミンであるプロピルアミン(PA)、2 座配位子のアミンであるエチレンジアミン(EDA)を添加し ^{119}Sn NMR 測定を行った。その結果、**TAz** は -362.1 ppm にピークを示すのに対し、単座配位子である DMSO 中では -486.1 ppm、PA 中では -469.4 ppm と、配位による遮蔽で 6 配位状態が形成されていることが示唆された。さらに、二座配位子である EDA 中では -632.5 ppm と大きく高磁場シフトし、7 配位化の進行が示唆された。

続いて、7 配位化の進行を確認するため、**TAz** と EDA を共存させることで単結晶を作製した。得られた単結晶に対し、X 線構造解析を行った結果、狙い通り、EDA の二座のキレート配位によってスズの 7 配位状態が形成されていることが確認できた(Figure 2)。結合距離を比較すると、5 配位状態に比べ O-Sn 結合、N-Sn 結合がそれぞれ伸長していることが分かった。これは、7 配位化によってスズのLewis酸性が弱まった結果であると考えられ、EDA 配位による化合物の色彩変化を期待できる結果となった。

EDA 共存下トルエン希薄溶液中での光学特性を評価したところ、吸収・発光スペクトルの大きな短波長シフトが確認された(Figure 3)。密度汎関数法(DFT)による理論計算の結果から、7 配位化によって最高被占軌道(HOMO)及び最低空軌道(LUMO)エネルギー準位が上昇し、特に LUMO エネルギー準位が大きく上昇することでエネルギーギャップが拡大し、短波長化することが確認された。さらに、種々の配位子に対して滴定による吸収スペクトル変化から結合定数を算出した(Figure 4)。その結果、5 員環のキレート構造を形成するほど、またその構造が剛直で立体障害が少ないほど、大きな結合定数を有することが分かった。加えて、温度可変吸収スペクトル測定により 7 配位化が可逆的であることが確認された。これらの結果から、超原子価スズ化合物の 7 配位化により、少量の配位子で π 共役系の電子状態を変化させ、光学特性を調節できることが明らかとなった。

次に材料特性の向上と薄膜化を目指し、**TAz** とフルオレンユニット(**1**)を Stille カップリング法により共重合することで π 共役系高分子(**P-TAz**)を収率 80%で合成した (Scheme 2)。GPC 測定により算出した数平均分子量は $M_n = 18,800$ (PDI = 4.29)であり、重合度は $n = 18$ と算出され、薄膜作製に十分な高分子量体を得ることができた。

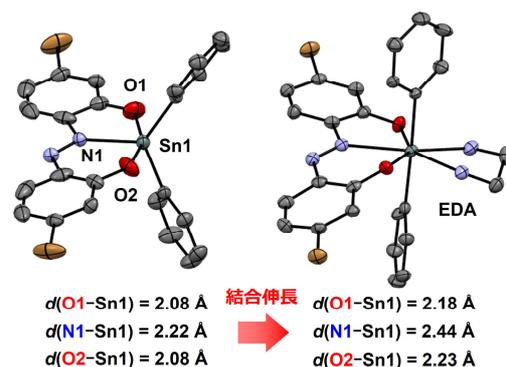


Figure 2. Single crystal structures of **TAz** (left) and **TAz-EDA** (right).

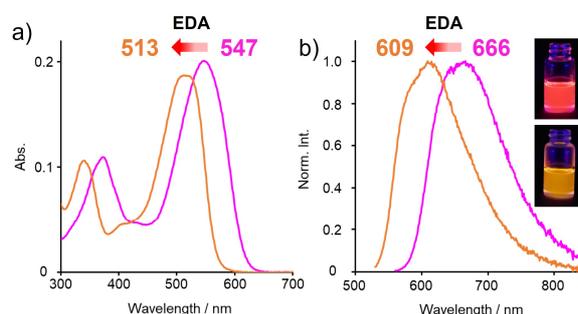
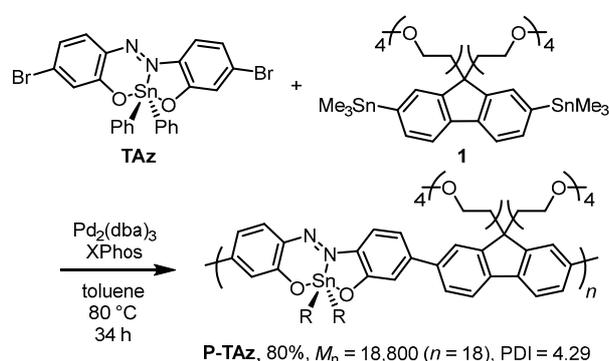


Figure 3. a) UV-vis absorption and b) photoluminescence spectra of **TAz** and **TAz-EDA** (1.0×10^{-5} M in toluene).

	Phen	TMEDA	EDA	PDA	PA	DMSO
K	23000	4	2900	270	14	11

Figure 4. Binding constants (K).



Scheme 2. Synthesis of **P-TAz**.

得られた高分子 **P-TAz** をクロロホルムに溶解し、スピコート法により石英基板上に薄膜作製を試みた。高分子は狙い通り十分な成形加工性を有し、薄膜を作製することができた。続いて、得られた薄膜に対し、EDA 蒸気に対する応答性を調査した。その結果、EDA 蒸気に曝露することで薄膜の色がただちに青緑色→紫色に変化し、80 °C で加熱することで紫色→青緑色へと元の状態に戻ることが確認された(Figure 5)。繰り返し性を確認したところ、5 cycle の蒸気曝露と脱着を繰り返しても十分な繰り返し性が維持されていることを確認した。

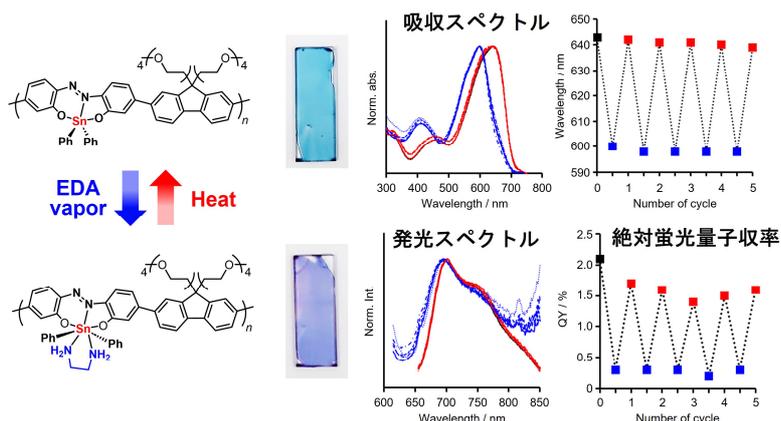


Figure 5. Stimuli-responsiveness of **P-TAz** thin film upon exposure of EDA vapor.

一方、発光色に関しては、EDA 蒸気曝露でわずかな発光スペクトル変化を確認でき、発光強度が低下することが分かった。EDA の脱着で発光強度が回復するため、可逆性に優れた化学センサーとして利用可能であることが分かった。

さらに、1,10-phenanthroline (**Phen**)が大きな結合定数を持つこと(Figure 4)、固体配位子であることに着目し、不可逆温度センサーへの応用を行った。**P-TAz**(1mg)に対し、**Phen**(5 mg)加えたものをクロロホルムに溶解し、石英基板上にスピコートすることで薄膜を作製した。すると、作製時点において紫色の薄膜が得られ、7 配位化された状態を固定化することに成功した。この薄膜に対して、加熱試験を行った。その結果、90~120 °C の範囲で明確な吸収・発光スペクトル変化が観測され、薄膜は紫色から青緑色へと変化した(Figure 6)。温度を室温に戻しても青緑色のままであり、変化が不可逆であることを確認した。この青緑色の薄膜は超原子価スズの 5 配位状態を反映していると考えられ、結合していた **Phen** が熱により脱離した結果であると考えられる。

以上、超原子価スズアゾベンゼン化合物が 7 配位化し、配位数の変化に伴いその光学特性が大きく変化することを明らかにした。さらに、高分子中でも配位による π 共役系の電子状態の変化が可能であることが示唆され、超原子価スズアゾベンゼン化合物が刺激応答性材料の足場骨格としての有用であることが示された。

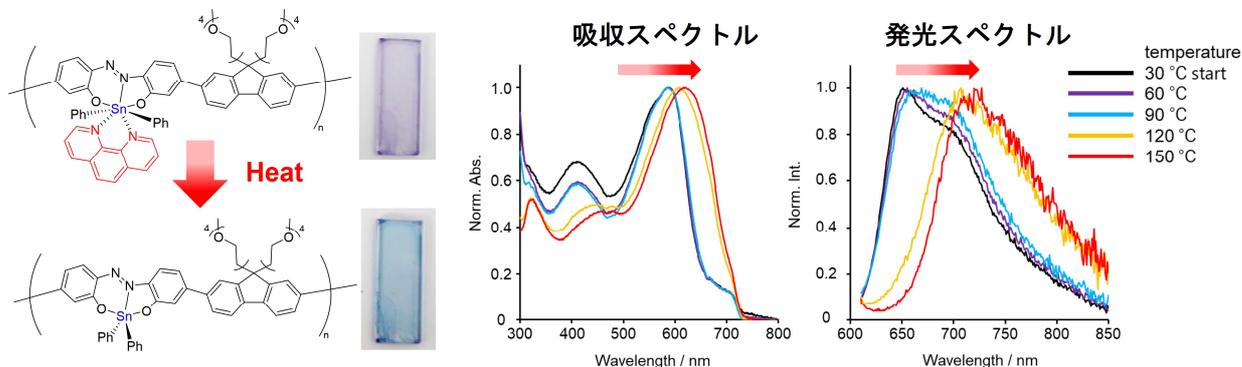


Figure 6. Thermoresponsiveness of **P-TAz** thin film upon heating.

<参考文献>

[1] Gon, M.; Tanaka, K.; Chujo, Y. *Chem. Eur. J.* **2021**, *27*, 7561–7571.

[2] Gon, M.; Morisaki, Y.; Tanimura, K.; Tanaka, K. *Dalton Trans.* **2024**, *53*, 11858–11866.