

2E18

蛍光変化に基づくジベンゾイルメタンフッ化ホウ素錯体の溶媒蒸発結晶化 における分子集合ダイナミクス

(信州大教育) ○伊藤冬樹, 鈴木雪乃, 藤森隼一, 狭川雄大

Molecular-assembling dynamics of solvent evaporation process of dibenzoylmethane boron difluoride complex based on the fluorescence changes

(Shinshu Univ.) ○Fuyuki Ito, Yukino Suzuki, Jun-ichi Fujimori, Takehiro Sagawa

【序】 近年, 比較的弱い相互作用である分子間力によって形成される有機分子集合体を基盤とした分子間の相互作用の変化にともなう光応答変化に関する研究が注目されている. 分子科学の観点から, 分子集合体の電子状態と構造の協同性に対するサイズ効果とその発現機構の研究は重要な課題の一つであり, 超音速ジェット法などを用いた分子クラスターの生成とその電子状態に関する研究が進められてきている[1]. 一方我々は, 常温, 大気圧下での有機ナノ粒子や分子集合化過程に関する研究を行っている. 力学的作用によるアモルファス相から結晶相への相転移に基づく蛍光色変化(蛍光性メカノクロミズム)を示す分子系の一つであるジベンゾイルメタンフッ化ホウ素(BF_2DBMb)錯体の分子集合様式に依存した蛍光特性と BF_2DBMb 溶液の溶媒蒸発結晶化における蛍光変化を見出した. 本研究では, BF_2DBMb 分散高分子薄膜の蛍光特性の濃度依存性,ならびに溶液の液滴蒸発にともなう蛍光スペクトル変化に基づいて分子集合化ダイナミクスを検討した[2].

【実験】 BF_2DBMb (図1)は次の方法で合成した. まず, 4-*tert*-ブチル安息香酸メチルと4-*tert*-ブチルアセトフェノンとのClaisen縮合により4,4'-ジ-*tert*-ブチルジベンゾイルメタン(DBMb)を合成した. その後三フッ化ホウ素ジエチルエーテル錯体を用いて錯化し BF_2DBMb を得た. ポリメタクリル酸メチル(PMMA)は市販品をそのまま用いた. 薄膜の蛍光スペクトルは, Shimadzu RF-5300PCを用いて測定した. また, 溶媒蒸発過程における蛍光スペクトルの時間変化は, BF_2DBMb の1,2-ジクロロエタン溶液を表面処理したカバーガラス上へ滴下して観測した. 測定は波長365 nmのUVLEDを光源とし, Oscan Optics USB4000を用いて室温下で行った.

【結果および考察】 まずPMMA薄膜中での蛍光スペクトルの濃度依存性に基づいて, 偏析によって形成された集合体の蛍光特性を評価した. 図1にPMMA薄膜に分散した BF_2DBMb の蛍光スペクトルを示す. 0.01 mol%の低濃度の場合, 430 nm付近にピークを示した. 濃度の増加とともにピーク波長はレッドシフトし, 1.0~3.0 mol%の範囲では520 nmに広幅なピークが観測された. しかしながら4.0 mol%に達すると, 520 nmのピークは消失し, 450 nm付近に先鋭なピークを示した. この

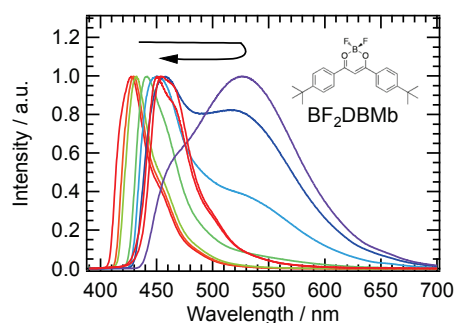


図1 BF_2DBMb の分子構造とPMMA薄膜中における蛍光スペクトルの濃度依存性.

蛍光スペクトルは、低濃度領域で観測されたものとは異なった。それぞれの薄膜の蛍光顕微鏡像から、3.0 mol%までの濃度範囲では、膜全体からの均一な発光であったのに対し、4.0 mol%では一部偏析した針状の発光体を観測した。

これらの蛍光スペクトル変化について検討するために、発光種の帰属を行った。希薄溶液中におけるBF₂DBMbの蛍光は、413, 430, 460 nm付近にピークを有し、モノマー由来の発光と帰属した。微結晶の蛍光スペクトルは467 nmにピークを示し、445 nm付近に肩を有する形状を示した。さらに、BF₂DBMb微結晶を融点温度以上に加熱した後、急冷によって得られたアモルファス状試料は、550 nmに広幅なピークを示した。以上の知見に基づいてこのスペクトル変化は、分散濃度の増加にともなう、単量体→アモルファス種→結晶への変化に起因する。この事実は、結晶生成過程においてアモルファス種を経由するというを示唆している。

そこで、分子集合化にともなう蛍光スペクトルの実時間変化を観測するために、液滴蒸発過程における蛍光スペクトルを検討した。BF₂DBMbの溶液液滴の蒸発過程における蛍光スペクトル変化を図2(a)に示す。溶液状態では、波長433nmにピークをもつ紫色の発光を示す。時間経過とともに550 nm付近の橙色を示す蛍光強度が増加した。その後、この蛍光は445, 470 nm付近の青色を示す蛍光強度の増加にともない減少した。この変化は、高分子薄膜中での分散濃度依存性の結果とよい一致を示す。前述の結果に基づき、モノマー、結晶およびアモルファス種の蛍光スペクトルの存在割合の時間変化を波形分離によって算出した。図2(b)は各時間で観測されたスペクトルの波形分離から得られた相対蛍光強度の時間変化である。

この変化は図2(c)に示すスキームのような逐次的な過程によって説明できる。過渡的に観測された発光種はアモルファス的な非平衡分子集合状態からの光応答挙動であり、結晶核生成初期段階におけるクラスターの分子種の存在を示唆している。当日は提唱されている結晶核形成理論を含めて議論する。

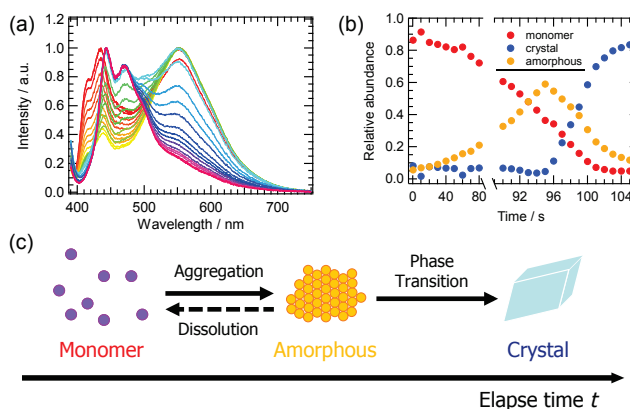


図 2 (a) 溶媒蒸発にともなう蛍光スペクトル変化.
(b) 蛍光強度の時間変化.
(c) 分子集合化過程のスキーム.

【参考文献】

- [1] M. Mitsui and A. Nakajima, *Mol. Sci.* **1**, A0007 (2007).
- [2] F. Ito, Y. Suzuki, J. Fujimori, T. Sagawa, M. Hara, T. Seki, R. Yasukuni and M. L. de la Chapelle, *Sci. Rep.*, **6**, 22918 (2016).