

計算化学的手法による含白金ポリウレタンのメカノクロミズム挙動の解明

菅川 洋光

関西大学化学生命工学部

1 緒言

白金 (Pt) は d 軌道や f 軌道に基づく多様な錯体形成能, 光電気特性を示す。近年, 申請者らは反応性アルコールを置換した (bpy)Pt-acetylide 錯体を合成し, これをモノマーに用いた含 Pt ポリウレタンを得ている¹⁾。(bpy)Pt-acetylide 錯体 (**1**) および得られたポリウレタン (**P1**) はいずれもすり潰すことによって蛍光挙動が変化するメカノクロミック挙動を示した (図 1)。一方で, **1** と **P1** が示す吸収波長や発光波長には違いが観測されたことから, 本申請研究では, これらの違いを計算化学的アプローチで明らかとすることを目的とした。

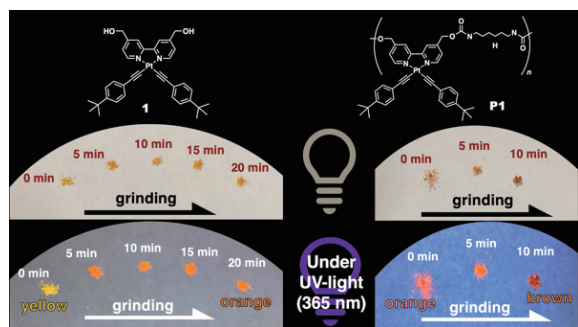


Figure 1. Mechanochromic behavior of **1** and **P1**.

2 実験

メカノクロミック挙動を示すポリウレタンのモノマーとして用いる (bpy)Pt-acetylide 型ジオール (**1**), 及び得られるポリウレタンのモデル化合物である (bpy)Pt-acetylide 型ジカルバメート (**1'**) の DFT 計算 (ω B97XD/6-31G*) を実施した (図 2)。Pt 部分には lan12z 関数を用いた。得られた最適化構造に対し, TD-DFT 計算を実施し, UV-vis スペクトルシミュレ

ーションならびに蛍光スペクトルシミュレーションを実施した。

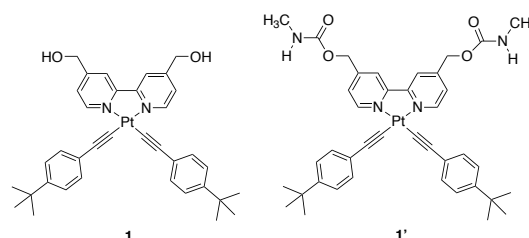


Figure 2. Chemical structure of **1** and **1'**

3 結果・考察

構造最適化された **1** および **1'** の TD-DFT 計算より求められた理論 UV-vis 吸収スペクトルを, DMF 溶媒中で測定した **1** と **P1** の実測値とともに図 3 に示す。TD-DFT 計算より算出した理論スペクトルは実測の傾向と良く一致し, 280 nm 付近に観測される吸収はほぼ同じであるにもかかわらず, 400 nm 付近の MLCT 遷移に由来する吸収領域では **1'** ないし **P1** (青線) が **1** (赤線) よりも長波長側に吸収を示した。図 4 および図 5 には, **1** および **1'** の HOMO/LUMO を含むいくつかの分子軌道を示す。**1** では 400 nm 付近の吸収は HOMO-2 \rightarrow LUMO への遷移の寄与が強かった。**1'** では, これに加えて, HOMO-1 \rightarrow LUMO への遷移もその吸収に大きく寄与していた。いずれの分子軌道においても **1'** のカルバメート部分への非局在化は見受けられなかったが, この置換基を導入することにより, HOMO-1 で特にアセチド配位子側の非局在化が大きくなり, 吸収が長波長側へシフトしたものと考えられる。次いで, **1** および **1'** の理論蛍光スペクトルを比較したが, 実測で観測されたような有意な蛍光色の差は見受けられなかった。

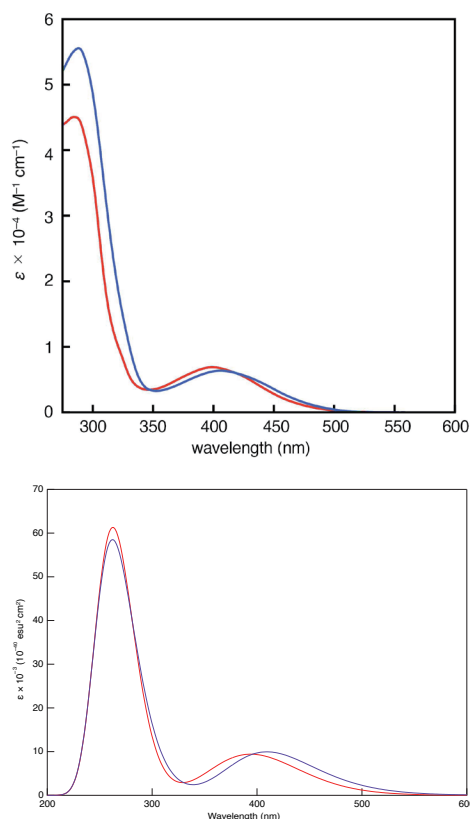


Figure 3. UV-vis absorption spectra of **1** (red) and **P1** (blue) measured in DMF ($c = 0.03 \text{ mM}$) (top), and **1** (red) and **1'** (blue) simulated by the TD-DFT method [ω B97XD/6-31G* (H, C, N, O)-LANL2DZ (Pt)], $n_{\text{states}} = 40$, plotted with peak half-width at half height = 0.2 eV using GaussView 6 (bottom).

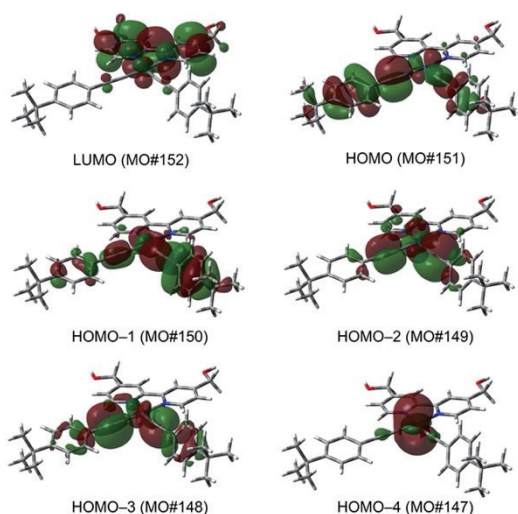


Figure 4. Shapes of LUMO, HOMO, HOMO-1, HOMO-2, HOMO-3 and HOMO-4 of **1** obtained by the DFT calculation [ω B97XD/6-31G* (C, H, N, O), LANL2DZ (Pt)].

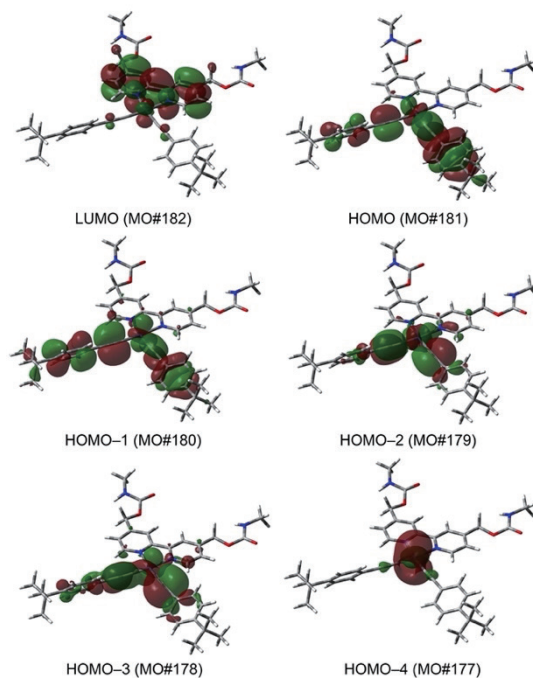


Figure 5. Shapes of LUMO, HOMO, HOMO-1, HOMO-2, HOMO-3 and HOMO-4 of **1'** obtained by the DFT calculation [ω B97XD/6-31G* (C, H, N, O), LANL2DZ (Pt)].

4 まとめと今後の展望

本研究では、メカノクロミック挙動を示す(bpy)Pt-acetylide 錯体とそれから得られるポリウレタンの構造と吸収/蛍光スペクトルの相関を計算科学的手法から検討した。UV-vis 吸収スペクトルについては、実測と良く一致した傾向が得られ、その分子軌道を比較することで、置換基の寄与に関する情報が得られた。今後、蛍光スペクトルについてもその汎関数/基底関数を検討することで、実測と一致した傾向のものが得られると期待される。これは、今後の分子設計の指針としても、大いに役立つと考えられる。

5 謝辞

本共同研究制度(若手奨励枠)を活用させて頂きましたことを、この場を借りて感謝致します。

6 引用文献

1. H. Sogawa, M. Abe, R. Shintani, T. Sotani, K. Tabaru, T. Watanabe, Y. Obora, F. Sanda, *Polym. J.* **2023**, doi: 10.1038/s41428-023-00822-4.