

公益財団法人富山第一銀行奨学財団

理事長 横田 格 殿

助成研究成果概要報告書

教育機関名 : 富山大学	助成金額 :	800 千円
研究代表者 : 柘植 清志	所属 : 学術研究部理学系	職位 : 教授
研究題目 : 混晶化を利用した新規発光体の創出		

研究概要

近年、発光素子、発光ダイオード、光エネルギー変換などの観点から、発光性化合物が注目されている。これまで我々は、銅及び銀の新規発光性錯体の開発を行い、ハロゲニド配位子架橋金属複核骨格にトリフェニルホスフィン(PPh₃)およびN-ヘテロ芳香族配位子Lが結合した配位高分子が、室温・固体状態で強発光性を示し、架橋配位子Lの選択により、発光色を青から赤まで連続的に変化させられることを示してきた。さらに、銅および銀の一価イオンの配位圏が柔軟であることを利用して、金属イオンが混合した混合金属配位高分子、ハロゲニドイオンが混合した混合ハロゲニド配位高分子、架橋配位子が混合した混合架橋配位子配位高分子などを、固溶体混晶として合成し、このような混晶化が発光制御の新たな方法となることを示してきた。これまで、親錯体が発光性高分子である組合せについて研究を行ってきたが、本研究では、強発光性の親錯体に、非発光性の錯体を与える配位子を組み合わせて、発光性の制御を試みた。具体的には、4,4'-ビピリジン(bpy)を配位子とする銀-bpy 錯体[Ag₂Cl₂(PPh₃)₂(μ-bpy)]_nに非発光性の錯体を与える4,4'-ビペリジン(bipip)を組み合わせた配位高分子について、その組成と発光性について検討を行った。また、1,2-ビス(4-ピリジル)エタン(bpa)を配位子とする銅-bpa 錯体[Cu₂Br₂(PPh₃)₂(μ-bpa)]_nにピペリジン(pipe)を導入した錯体についても検討を行った。さらに、親錯体の性質を明らかにするため、ピラジン系配位子を持つ銀錯体の発光性についても検討を行った。

成果要約

銀-bpy 錯体は室温・固体状態で黄色の発光を示す。銀-bpy 錯体合成の際に、反応試剤としてbpyとbipipを同時に用いることにより、bpyとbipipが混合架橋した錯体を合成した。bpyの反応分率が0.7以上の場合には、得られた化合物は銀-bpy 錯体と同じく黄色の発光を示したが、bpyの反応分率が0.5より小さい場合にはbpy 錯体と異なり青色の発光を示した。単結晶構造解析により、青色の発光色を示したものは、bipip 単一錯体と同一の構造を持つことが分かった。一方で、配位高分子を分解し、錯体中のbpyを定量した所、bpyの反応分率が0.5の場合では、18%のbpyが取り込まれていることが分かった。この結果、bipipと同構造の結晶中で、bpyが歪んだ構造を取るため、青色発光をすることが明らかとなった。銅-bpa 錯体は青色発光を示すが、合成時にpipeを共存させることにより、緑色発光を示す錯体を得られた。緑色発光を示す錯体について、元素分析、単結晶構造解析を行った所、銅-bpa 錯体と誤差の範囲で一致する結果が得られ、これらの方法ではpipe混晶が得られているかを明確にすることができなかった。一方で、配位高分子を分解し、pipeのみを抽出、同定することにより、pipeの分率を0.1%と見積もることができた。この結果から、bpa配位子1000個に対して、僅か1個のpipeを導入することにより、発光色を青から緑へと変化させられることが明らかになった。また、ピラジン系配位子を持つ銀錯体について、対応する銅錯体と系統的に比較を行う事により、銀錯体の発光性も銅錯体同様に配位子により系統的に変化させられることと、銀錯体では構造緩和の影響が銅錯体よりも大きい事を明らかにした。

<p>研究成果 発表状況</p>	<p>【雑誌論文、学会発表、図書、新聞掲載、作成 Web ページ、特許権等の出願・取得状況】</p> <p>学会発表</p> <p>1. 「ピラジン系配位子を持つ銀 (I) および銅 (I) ハロゲン配位高分子の合成と発光性」 桑原大貴、大津英揮、<u>柘植 清志</u> 第 32 回 配位化合物の光化学討論会 (on line)、2021.8.9-2021.8.10.</p> <p>2. ”Modification and Creation of Luminescent Units in Silver(I) Coordination Polymers by Solid Solution Approach”, <u>Tsuge, K.</u>, Kuwahara, T., Ohtsu, H., The International Chemical Congress of PACIFIC BASIN SOCIETIES 2021 (on line), 2021.12.16-2021.12.21.</p> <p>3. ”Luminescence mechanochromism caused by defects and energy migration in bis(pyridyl)ethane bridged copper(I) coordination polymer”, <u>Tsuge, K.</u>, Takeuchi, S., Ohtsu, H., The International Chemical Congress of PACIFIC BASIN SOCIETIES 2021 (on line) , 2021.12.16-2021.12.21.</p> <p>4. ”Luminescence Properties of Silver(I) and Copper(I) Coordination Polymers Bridged by Dimethylpyrazine”, Kuwahara, T., Ohtsu, H., <u>Tsuge, K.</u>, 日本化学会第 102 春季年会 (on line), 2022.3.23-2022.3.26.</p>		
<p>経費の 執行状況</p>	<p>区 分</p> <p>【物品費】</p> <p>試薬</p> <p>実験器具</p> <p>構造検索用 PC</p> <p>ソフトウェア</p> <p>トナーカートリッジ</p> <p>【旅費】</p> <p>【謝金】</p> <p>【その他】</p> <p>分析機器使用料</p> <p>英文校正</p> <p>合計</p>	<p>執行額 (円)</p> <p>114, 114</p> <p>480, 533</p> <p>102, 000</p> <p>56, 100</p> <p>9, 435</p> <p>13, 413</p> <p>24, 405</p> <p>800, 000 円</p>	<p>備 考</p>