

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 6 月 19 日現在

機関番号：82108

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2016～2017

課題番号：16K17881

研究課題名(和文) 錯体色素を用いた気体を可視化できる固体発光の機能創成と塗料化

研究課題名(英文) Creation of function and paint of gas-responsive emission in the solid state based on complex dye

研究代表者

西川 道弘 (Nishikawa, Michihiro)

国立研究開発法人物質・材料研究機構・国際ナノアーキテクトニクス研究拠点・NIMSポスドク研究員

研究者番号：60711885

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：真空中、窒素中、アルゴン中は、大気中比べて酸素の濃度が小さくなっているが、目視で区別することはできない。我々は特殊なジホスフィンと銅イオンが分子レベルで結合した物質である色素を合成した。暗いところでは見えないが、ブラックライトを当てると青色に見える。これは発光(フォトルミネッセンス)と呼ばれる現象である。この固体は酸素の割合が小さいところでは明るい青色の発光に見える。これに対し酸素の割合が大きいところでは暗くて発光が見えなくなる。これを酸素を視覚化する固体発光と呼ぶ。この珍しい現象を示す固体について、新規化合物の合成と性質解明に成功し発光のカラーバリエーションを増やした。

研究成果の概要(英文)：Concentration of oxygen gas under nitrogen, argon atmosphere, and vacuum are much less than that under air. We have synthesized dye based on material where Cu(I) ion are connected to fluorinated diphosphine at the molecular level. Under dark condition, we could not see the solid, but under UV light the solid looks blue. This is emission (photoluminescence) phenomenon. The solid looks bright blue under low oxygen ratio. On the other hand, the solid is invisible under high oxygen ratio. We call this emission as oxygen visualizable emission in the solid state. We have synthesized solid which shows this rare phenomena, and increased colour variation.

研究分野：錯体化学

キーワード：錯体 発光 蛍光

## 1. 研究開始当初の背景

ほたるは、明るいところで遠くからみると小さくて見えないが、暗いところでは鮮やかに見ることができる。これはほたるが発光を示しているためである。発光はほんの少しだけの物質を使うだけで、目に見えて観測できる点が長所である。暗いところではおぼろげに見ることができるが、ブラックライトをあてると鮮やかに見える粉がある。これも発光である。このような発光を示す物質は、蛍光塗料にされて実用化されている。例えば使用済みののはがきには目に見えない塗料が印字されており、ブラックライトを当てるとそれを見ることができる。

一方、空気は目で見ることができない。酸素や窒素、アルゴン、二酸化炭素といった気体は目視により区別することができない。また真空パックの中と外では、空気がない場合とある場合があるが、目で区別が難しい。

粉(固体の粉末)はどのような成分であるかが性質に重要である。この粉は原子とよばれるボールがいくつか百万分の1mmという化合物と呼ばれている。この原子が百数十個集まって分子と呼ばれる成分を作っている。分子の形によって性質が決まる。この分子の中に銅のイオンが含まれており、かつそこに窒素原子とリン原子が結合した化合物は銅(I)錯体と呼ばれている。有機ELなどへの応用も研究されている。様々な金属イオンや有機化合物を用いた金属錯体が研究されている。こうした錯体の粉を水や有機溶媒に溶解した溶液について考えていく。水には酸素が溶けているし、有機溶媒にも溶けている。酸素が溶けていない溶液に錯体を溶かし紫外線を当てると鮮やかに見え、強い発光を示す。これに対し酸素が溶けている溶液の場合はおぼろげにみえ、弱い発光を示す。この現象は三重項がかかわる励起状態が酸素と光エネルギー移動するためである。溶液ではよくみられる現象である。しかし粉のような固体状態では極めて限られる。

錯体は太陽電池の色素、光増感剤に金属錯体の色素は励起状態の寿命が数百ナノ秒以上であり三重項が重要である。アルゴン中の発光寿命は酸素中に比べてとても長くなることが多いが、それは結合を作ることなく酸素とエネルギー移動過程を経て励起状態が消失することに基づいている。目視では暗いところで錯体が吸収する光を当てたときに酸素濃度が小さいところでは明るく光って見える(発光が強い)。酸素濃度が大きいところではおぼろげに光って見える(発光が弱い)。

我々はdfppeに着目し単一成分の錯体の合成が可能かどうか研究を行った。我々は銅イオンにdmpあるいはその派生体の一つ、dfppeを一つくっつけた化合物について合成、構造の確認、発光特性について報告した。この化合物の特徴は以下の三つである。(1)色が無色であるにも関わらず効率よく紫外

線が吸収できる。(2)暗所でブラックライトを当てたときに明るく光って色がみえる発光を示す。(3)酸素濃度が小さいところでは明るく光って見える(発光が強い)が、酸素濃度が大きいところではおぼろげに光って見える(発光が弱い)。固体粉末がアルゴン中あるいは二酸化炭素中が、大気中あるいは酸素中と比べて発光強度が著しく強くなり発光寿命が長くなる。この酸素を可視化する固体発光は数例報告されている。dfppe錯体を用いて錯カチオン(陽イオン)の部分を変えていくつかの発光特性を研究した。化学構造式を調節した研究であった。

陽イオンの部分が金属イオンに有機物が結合した組成であり陰イオンの部分が金属イオンと結合していない金属錯体は光デバイスによく用いられている。陰イオンにはPF<sub>6</sub>、BF<sub>4</sub>、TfO、B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>などの陰イオンが頻繁に使われている。陽イオンの部分が同じであり、陰イオンが異なる一連の化合物は、固体の発光を調節するのに用いられた研究が報告されている。こういった一連の化合物は現象の機構の研究に役立つことが多い。しかし化学構造式を可能な限りそろえた一連のdfppe銅(I)錯体について陰イオンの部分を変えた粉末が合成可能であるかを研究した例はない。もしこれが可能となると、さらにdfppe錯体の発光について研究を行うことができるようになる。すなわち今後どのような物質をつくりあげるとどのような結果になるのかを予測しながら、効率よく材料を開発することができる。

## 2. 研究の目的

銅(I)錯体の粉を合成する。暗いところで大気があるときにブラックライトを当てると鮮やかに見えるが、大気が少ないときにブラックライトを当てるとおぼろげに見える粉を合成する。この現象について定量的に研究を行う。粉を用いて塗料を作製して、粉だけの状態と比較する。

## 3. 研究の方法

銅のイオンを含む原料と、有機化合物の原料を、室温の有機溶媒中に混合し、ろ過と真空乾燥を行うことで化合物の粉(固体の粉末)を最大で1g程度得た。この粉の成分を示すためにNMR、元素分析、単結晶X線構造解析を行った。

## 4. 研究成果

原子がボールとして集まっており、特定の距離にいる。あまり近づきすぎることなく遠くになりすぎることもない。これをあらわしているのがボールとボールの間の棒である。棒でつながったボールの組を分子という。一つの分子だけをとりだしてその性質を調べることは重要である。原子のなかには電子というマイナスの電荷をもった粒子が決ま

った数ある。この化合物の分子のなかには電子があわせて数百個から千数百個ある。電子は一つだけで存在しているととても反応性が高い。しかし原子の中には電子を安定化させる陽子があるため安定になる。分子の中のどの電子がどのくらい反応性が高いのかは、陽子の位置で決まってくる。

さらに別の得られた白色固体をアルゴン、酸素中、大気中、二酸化炭素中にして発光を測定した。発光スペクトルのスペクトルの形状は似ている。二酸化炭素中、アルゴン中の発光強度が、大気中、酸素中に比べて著しく増大した。青色発光を示す化合物では、アルゴン中の発光寿命は 100  $\mu\text{s}$  を超えていた。これに対し大気中の発光寿命は 2  $\mu\text{s}$  であった(発光寿命は錯体が光のエネルギーを吸収した直後の発光を示す前段階の状態がどのくらい長持ちしているのかを表している。) 固体の周辺にある酸素分子が光エネルギー移動によって錯体の励起状態を失活させたためと考えられる。

ジイミンと呼ばれる窒素原子を二つ含む化合物のメチル基が窒素原子の隣にある有機化合物と反対側にある有機化合物の二種類を用いると、発光の色が変化した。真空中から大気中への変化は目視でも観測できた。真空中では鮮やかに見える。大気にさらしたすと 0.1 秒以内に発光として検出できた。この化合物の固体粉末について示差走査熱量計(DSC)に着目し分析を行った。合成したままの粉末の状態は 200 度まで信号は観測されないことから、熱に対して丈夫な粉末であることがわかった。これに対しすりつぶした粉末は熱を吸収する信号(吸熱ピーク)が観測された。このことから、種々の分析方法では見分けることができなかつた化学構造式が同一の粉末の状態を区別することができるようになった。

強く発光する酸素に対し安定な銅錯体と酸素に反応する今回の銅錯体の二種類の試料を用いた。錯体色素の粉末を亜麻仁油に加えてメノウ乳鉢で混ぜて油絵具の塗料を作製し、黒い紙に塗布した物質の性質を固体粉末と比較した。銅一価錯体について、塗料中は新規な物質中であり研究が必要な実験条件であったが、塗料中は固体粉末で調べた発光特性を誤差範囲でそのまま適用できることを見出した。今回の錯体の塗料を塗った紙をキャップ付きの専用の容器に入れ、アルゴン中の発光は大気中に比べて強くなっていることがわかり、酸素を可視化する塗料の作製に成功した。

さらに室温ジクロロメタン中にりん原子を二つ含む有機物 1,2-ビス(ビス(ペンタフルオロフェニル)ホスフィノ)エタン、窒素原子を二つ含む有機物 1,6,6-ジメチル-2,2'-ビピリジン、およびテトラキス(アセトニトリル)銅(I)と対応するカウンターイオンとの配位化合物を原料として混合した。溶液に析出した固体をろ別し、この固体

を真空乾燥させて使用した。この白色固体は元素分析、 $^1\text{H}$ NMR、単結晶 X 線構造解析により化合物の化学構造式を決定した。

単結晶 X 線構造解析から、銅の原子一個に窒素原子が二個、りん原子が二個結合しており、四配位の四面体形の構造をしていた。この陽イオンの錯体一つに対し、 $\text{BF}_4^-$ イオンの形をした正四面体形の陰イオンが一つ観測された。この結晶構造は銅(I)錯体に典型的であることから、今回合成された化合物は銅(I)の $[\text{Cu}(6\text{dmbpy})(\text{dfppe})]\text{BF}_4^-$ である。一つの錯体の中のビピリジン部分はほとんど正六角形が二つつながった平面になっており、もう一つの錯体のビピリジン部分と並んで結晶を作っていた。この結合距離は過去に報告された dfppe 錯体とも似ていた。 $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$ についても銅にひとつの dfppe とひとつの 6dmbpy が結合した構造をしていることがわかった。 $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$ は他の陰イオンと比べると明らかにサイズが大きく錯体と同じくらいの大きさになっていた。陽イオンと陰イオンの組を三分、横と上に計 27 個並べた図を示した。陽イオンと陰イオンが交互に並んでいた。

暗いところで紫外線ランプを当てたときの固体の写真から発光していたといえる。アルゴン中の固体は大気中に比べて著しく明るく見えたことから、発光が強くなった。アルゴンには酸素は少ないことから、発光が強くなった理由は酸素が少なかったためである。アルゴン中の固体の発光の色と大気中の発光の色はよく似ていた。このことから発光の起源はどちらの条件でも同じであると考えられる。 $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$ 錯体の固体は紫外線を当てると  $\text{BF}_4^-$ 錯体と同様に発光しつつ色が変わったと考えられる。錯体の部分を変えると発光が変わる例は頻繁に報告されているが、陰イオンの部分で発光が変わる例は珍しい。 $\text{BF}_4^-$ 錯体と同様にアルゴン中では発光が強く、大気中では発光が弱く観測された。

$\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$ 錯体の無色のジクロロメタン溶液の紫外可視吸収スペクトルを測定した。350 nm 付近のグラフの縦軸の値が大きいことから、紫外線を効率よく吸収することがわかった。我々が以前報告した $[\text{Cu}(6\text{dmbpy})(\text{dfppe})]\text{PF}_6^-$ とその派生体である dfppe 錯体 5 つ、 $[\text{Cu}(\text{dmp})(\text{dfppe})]^+$ とその派生体である dfppe 錯体 4 つの吸収スペクトルは、いずれも 350 nm 付近の縦軸が大きく強い吸収があり、かつ可視光線の吸収が無視できるほど小さい。これらの化合物の吸収スペクトルの形は、今回合成した  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$ 錯体の結果とよく似ていた。吸収スペクトルの形は、化合物がどのような光を吸収する性質であるのかをあらわすことはよく知られている。この結果から、陰イオンが  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$ の化合物について、dfppe と 6dmbpy が一つずつ結合した銅(I)錯体が溶液中で存在する。また光を吸収する性質も過去に報告した dfppe 錯体とよく似ていることがわかった。

BF<sub>4</sub> 錯体の発光スペクトルの極大値の横軸の値(発光極大波長)は合成したままの粉末、すりつぶした粉末と液液拡散の結晶と誤差範囲で一致することがわかった。このなかにおぼろげに三つのピークが観測され、傾きが横軸とおおむね水平になる横軸の値が3カ所ある形をしていた。このスペクトルの形は PF<sub>6</sub> 錯体の形と似ている。PF<sub>6</sub> 錯体の発光は、金属から配位子への電荷移動遷移 (MLCT) がメインであり、りん原子が含まれる時ホスフィン部分から窒素原子の含まれるジイミン部分への(LLCT)、ジイミン部分の LC 遷移の寄与が充分含まれ、有機物と錯体の性質を併せ持つことを明らかとした。このことから、BF<sub>4</sub> 錯体の発光の性質はPF<sub>6</sub>錯体の発光の性質と似ていると考えられる。この結果から、dfppe 錯体のうち特に銅原子側にメチル基がある6dmbpy錯体のように、酸素を可視化する発光を示す化合物が三つしか報告されていなかったが、有機物の部分の性質が著しく異なっていた。今回メチル基を導入しまったく同じカチオンの部分で陰イオンが BF<sub>4</sub><sup>-</sup>となっている化合物の性質を明らかとできた。このことから、酸素を可視化する dfppe 錯体では錯体の部分が発光の性質を決めることがわかった。これに対し B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub> 錯体の発光スペクトルは極大値の横軸の値である発光極大波長が 483 nm であった。このことから、陰イオンを B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub><sup>-</sup>にすると驚くべきことに 30 nm 程度のシフトがあることがわかった。このことから、陰イオンの部分を変更すると化合物の発光の性質が大きく変わることがわかった。合成したままの粉末、すりつぶし操作を行った粉末、液液拡散による結晶の三種類の発光スペクトルの極大値は誤差範囲であった。このことから、いずれの粉末も BF<sub>4</sub> 錯体に比べて青色に近づき短波長シフトしていた。スペクトルの形は、三つの横軸に対して水平に近い部分の明瞭さがはっきりしていた。

BF<sub>4</sub> 錯体の大気中とアルゴン中の発光スペクトルの形状はほとんど同じであることがわかった。このことから、大気とアルゴン中で、発光の性質は本質的に同じであると考えられる。また、合成したままの粉末、すりつぶした粉末、液液拡散の結晶のいずれも、大気中とアルゴン中で同じ性質であることがわかった。酸素の割合が大きいと発光が弱くなり酸素の割合が小さいと発光が強くなる酸素を可視化する固体発光であると考えられる。このことから、酸素を可視化する発光について、B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub> 錯体の大気中とアルゴン中の発光スペクトルもほとんど同じであることがわかった。このことから、BF<sub>4</sub> 錯体のすりつぶした粉末は、合成したままの粉末に比べて、発光寿命がアルゴンでは同程度であったが大気では大きく増大した。すりつぶし操作により粉末の状態が元に比べて酸素を通しにくくなったためと考えられる。BF<sub>4</sub> 錯体の結晶は、合成したままの粉末に比べて、

発光寿命がアルゴンが同程度であり大気では中程度に増大した。酸素を通しにくい異なる結晶が生成した、あるいはミリメートルサイズにすると同じ結晶でも酸素を通しにくくなったためと考えられる。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計2件)

著者名 Masaya Washimi, Michihiro Nishikawa, Naohiro Shimoda, Shigeo Satokawa and Taro Tsubomura  
論文表題 Blue and orange oxygen responsive emissions in the solid state based on copper(I) complexes bearing dodecafluorinated diphosphine and 1,10-phenanthroline derivative ligands  
査読の有無 有  
雑誌名 Inorganic Chemistry Frontiers  
巻 4  
発行年 2017  
ページ数 639-649  
*Inorg. Chem. Front.*, 2017, 4, 639-649.

著者名 Tatsuya Nishi, Michihiro Nishikawa, Taro Tsubomura  
論文表題 Blue Luminescent Copper(I) Complexes Bearing a Diphosphine Dioxide Ligand and Enhancement of Emission in the Solid State under Argon  
査読の有無 有  
雑誌名 European Journal of Inorganic Chemistry  
巻 2017  
発行年 2017  
ページ数 1054-1059  
*Eur. J. Inorg. Chem.* 2017, 1054-1059.

[学会発表](計1件)

発表者名 ○Michihiro NISHIKAWA, Masaya, WASHIMI, Taro TSUBOMURA  
発表表題 Study for oxygen responsive emission in the solid state by using various types of copper(I) complexes  
学会名 錯体化学会第66回討論会  
2016年09月10日~2016年09月12日  
日本、福岡

[図書](計0件)

[産業財産権]

出願状況(計0件)

名称:  
発明者:  
権利者:

種類：  
番号：  
出願年月日：  
国内外の別：

取得状況（計 0 件）

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
取得年月日：  
国内外の別：

〔その他〕  
ホームページ等

#### 6. 研究組織

##### (1) 研究代表者

国立研究開発法人物質・材料研究機構・国  
際ナノアーキテクトニクス研究拠点・NIMS  
ポスドク研究員  
西川 道弘  
研究者番号：60711885

##### (2) 研究分担者

( )

研究者番号：

##### (3) 連携研究者

( )

研究者番号：

##### (4) 研究協力者

( )