

平成22年 6月 2日現在

研究種目：若手研究(B)
 研究期間：2008～2009
 課題番号：20750165
 研究課題名（和文）層状ケイ酸塩と有機金属錯体とのナノハイブリッド型発光材料の創製
 研究課題名（英文）Novel photomaterials from layered silicate-organometal complexes nanohybrids
 研究代表者
 望月 大 (MOCHIZUKI DAI)
 東京工業大学・大学院理工学研究科・助教
 研究者番号：90434315

研究成果の概要（和文）：

効率よく燐光発光するイリジウム錯体は、均一系では自己消光等が避けられず、効率の低下が懸念される。効率のよいイリジウム錯体の発光を得るため、層状ケイ酸塩の層間へのシクロメタル化イリジウム錯体の導入を試みた。生成物にはイリジウム錯体由来のMLCTが観測され、発光分析では可視光領域において発光が確認された。また、生成物の光物性は溶液系と比較して変化することが確認された。

研究成果の概要（英文）：

Efficient phosphorescence of iridium complexes in homogeneous systems has a problem of lower efficiency due to luminescence self-quenching. To obtain highly efficient light-emitting systems of iridium complexes, cyclometalated iridium(III) complexes were prepared within the interspace of the layered silicates in several ways. The products showed MLCT absorption and emission in the visible region derived from iridium complex and some other photoluminescence properties were changed in these compounds compared with those in homogeneous systems.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	2,100,000	630,000	2,730,000
2009年度	1,300,000	390,000	1,690,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,400,000	1,020,000	4,420,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学・無機工業化学

キーワード：層状・層間化合物

1. 研究開始当初の背景

(1) クラーク数最上位元素の酸素とケイ素から構成されるケイ酸化合物を材料設計の主軸として、精密に有機分子の配列を制御するとともに、種々の無機イオンとの複合化に

より分子レベルの規則性を有する新規無機有機ナノハイブリッドを創製し、発光材料へと展開することを目的としている。分子レベルの規則性を有する物質系の構築は、起訴化学的な興味だけではなく、明確な結晶構造を

利用することで構造と機能との層間を解析可能なことから非常に重要である。

(2) これまでにナノゼオライト/希土類カチオン/有機物のハイブリッド化により 1 粒子で、RGB3 色の発光を示すナノ結晶の創製が報告されている。このように不均一系の利用の中でもゲスト分子のシリカ宿主材料への導入は発光特性を制御できる可能性を持つ。層状無機化合物は層間距離を変化させることにより様々な大きさの分子を層間に取り込むことができる。特に層状ケイ酸塩は層間に多くの OH または O⁻ 基が規則的に配列しているため、多くのゲスト分子を規則的に収容できると考えられる。発光材料としてイリジウム錯体は高い量子収率を示すことから注目を集めている。しかも、イリジウム錯体を不均一系へ導入した無機-有機ハイブリッド系は自己消光による発光効率の低下を抑えることが期待される。

2. 研究の目的

(1) 本研究課題では、層状ケイ酸塩を構築ユニットとし、規則的に有機は良い志を固定化させた後、希土類イオンなどを層間で配位結合させ、新規無機-有機ナノハイブリッドの合成を行う。このような構造は、シリカ骨格に由来する構造安定性の向上が期待されるのに加え、層状ケイ酸塩構造に由来する配位不飽和なサイトを形成する可能性を有しており、新機能の発現が期待される。これらの試みは、個々の分子あるいはナノ物質だけでは発現不可能な光化学機能を創成する可能性を有し、先駆的かつ独創性の高いものである。

3. 研究の方法

(1) 本研究では、ホスト化合物である層状ケイ酸塩中でのイリジウム錯体の合成を試み、合成したイリジウム錯体-層状ケイ酸塩系の発光特性の変化について検討した。

(2) また、本研究では、シリカナノ空間として 3 次元制限空間を有するゼオライトや 2 次元制限空間を有する層状ケイ酸塩を用いて、4-Acetylbiphenyl (ACBP) の発光挙動とケイ酸構造との関係について検討した。

4. 研究成果

(1) ICP 分析では C16TMA-Ir-Octosilicate、Ir complex- C16TMA- Octosilicate において、Ir 元素の存在が確認された。SEM 像より、反応の前後で粒子の形態に大きな変化は観察されなかった。また、Ir complex-C16TMA-Octosilicate では、吸収スペクトルのうちイリジウム錯体に由来する MLCT 吸収が 370nm

付近に、発光スペクトルのピークが 549nm に現れ、発光に対する励起スペクトルのピークが 350nm に観測された。以上のことから、層状ケイ酸塩間でのイリジウム錯体の形成が確認された。

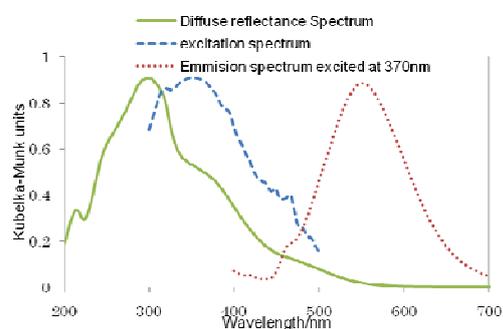


Figure 1. Diffuse reflectance spectrum, emission spectrum, and excitation spectrum of Ir complex-C16TMA-Octosilicate.

(2) 一方、ACBP と層状ケイ酸塩との反応において、ACBP との反応後、ゼオライトおよび層状ケイ酸塩の拡散反射紫外・可視光吸収スペクトルにおいて ACBP に由来する吸収が観測されたことから、ナノ空間への導入が確認された。また、層状ケイ酸塩へ ACBP を導入した試料の層間隔は、出発物質に比べ増加したことから、ACBP のインターカレーションが示された (Figure. 2)。その層間隔の増加量 (~2Å) より、層間で ACBP はシリケート層に水平に配列していると推測した。

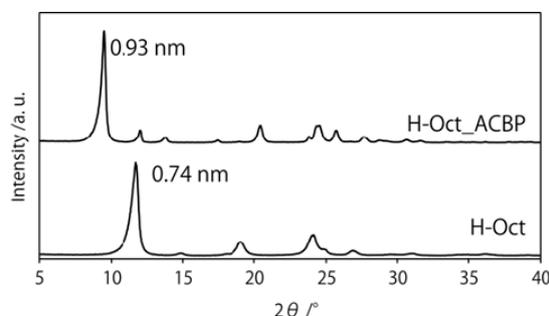


Figure. 2 出発物質(H-Oct)と ACBP 反応生成物の XRD パターン

(3) さらに層状ケイ酸塩において、オクトシリケートに導入した試料は、470 nm に青色発光ピークを示したのに対し、マガディアイトに導入した試料は、短波長の 440 nm に発光ピークを与えた (Figure. 3)。この発光スペクトルの違いは、導入した層状ケイ酸塩のシリケート骨格構造が影響していると考えられる。

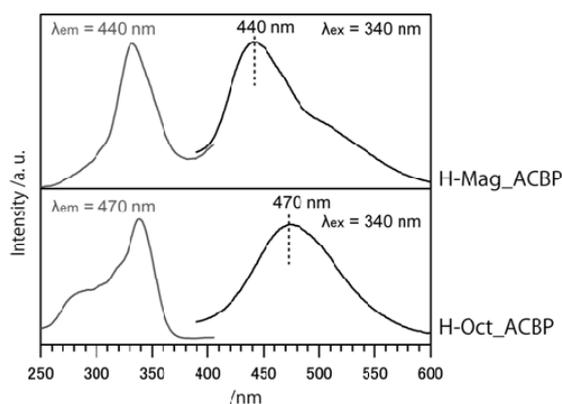


Figure. 3 ACBP 反応生成物の発光スペクトル

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 1 件)

- ① D. Mochizuki, Y. Wada, Measurements of Accurate Temperatures in the Microwave Reactors, Mini-Reviews in Organic Chemistry, 6 pages, 2010, in press. 査読有

[学会発表] (計 21 件)

- ① 杉山元彦, 徐晨, 望月大, 和田雄二, 層状ケイ酸塩層間でのシクロメタル化イリジウム錯体の合成と発光特性の検討, 日本化学会第 90 春季年会, 3. 28 2010, 大阪
- ② 徐晨, 望月大, 和田雄二, イリジウム錯体-ゼオライトナノハイブリッド光触媒系の構築, 日本化学会第 90 春季年会, 3. 28 2010, 大阪
- ③ 詹从紅, 望月大, 和田雄二, 可視光下での色素増感型半導体触媒による水素発生反応, 日本化学会第 90 春季年会, 3. 27 2010, 大阪
- ④ 太田創之, 長南聡, 棚橋俊輝, 望月大, 山内智央, 塚原保徳, 和田雄二, マイクロ波照射の不均一触媒有機化学反応系における反応促進効果, 日本化学会第 90 春季年会, 3. 27 2010, 大阪
- ⑤ 王丹, 滝沢翔平, 望月大, 和田雄二, マイクロ波加熱による Au/Ag/Cu ナノ粒子の合成, 日本化学会第 90 春季年会, 3. 26 2010, 大阪
- ⑥ 望月大, 滝沢翔平, 塚原保徳, 山内智央, 和田雄二, マイクロ波加熱による銀を含む二元金属ナノ粒子の合成, 日本化学会第 90 春季年会, 3. 26 2010, 大阪
- ⑦ 滝沢翔平, 望月大, 山内智央, 塚原保徳, 和田雄二, マイクロ波加熱モードの特徴を活かした金属ナノハイブリッド系の合

成と触媒機能, 第 3 回日本電磁波エネルギー応用学会シンポジウム, 11. 19 2009, 東京

- ⑧ 太田創之, 長南聡, 望月大, 山内智央, 塚原保徳, 和田雄二, マイクロ波照射下における不均一触媒作用促進効果, 第 3 回日本電磁波エネルギー応用学会シンポジウム, 11. 19 2009, 東京
- ⑨ 滝沢翔平, 望月大, 山内智央, 塚原保徳, 和田雄二, Ag-Cu どんぐり型ナノ粒子触媒によるアルコールの脱水素反応, 第 104 回触媒討論会, 9. 29 2009, 宮崎
- ⑩ 徐晨, 望月大, 和田雄二, 可視光応答性光触媒を目指すイリジウム錯体-ゼオライトナノハイブリッドの構築, 第 104 回触媒討論会, 9. 29 2009, 宮崎
- ⑪ 太田創之, 長南聡, 望月大, 山内智央, 塚原保徳, 和田雄二, マイクロ波照射下における不均一触媒を用いた有機化学反応での反応促進効果, 第 104 回触媒討論会, 9. 29 2009, 宮崎
- ⑫ 望月大, 徐晨, 和田雄二, ゼオライト-イリジウム錯体ナノハイブリッドの発光特性と光触媒への応用, 第 28 回光がかかわる触媒化学シンポジウム, 6. 5 2009, 東京
- ⑬ K.-m. CHOI, 望月大, 黒田一幸, オクトシリケート層表面へのアルコキシシリル基を有するチタンアルコキシドの導入, 日本化学会第 89 春季年会, 3. 29 2009, 船橋
- ⑭ 設楽昌史, 望月大, 和田雄二, マイクロ波を用いた酸化タンゲステンナノ粒子の合成, 日本化学会第 89 春季年会, 3. 27 2009, 船橋
- ⑮ 田村伸一, 望月大, 満尾和徳, 和田雄二, 感圧色素のメソポーラスシリカへの導入, 日本化学会第 89 春季年会, 3. 27 2009, 船橋
- ⑯ 望月大, 塚原保徳, 山内智央, 和田雄二, シリカナノ空間に導入したカルボニル基を有する有機分子の光物性, 第 24 回ゼオライト研究発表会, 11. 27 2008, 東京
- ⑰ 望月大, 塚原保徳, 山内智央, 和田雄二, シリカナノ空間に内包した 4-acetylbiphenyl の光物性, 2008 年光化学討論会, 9. 11 2008, 大阪
- ⑱ 徐晨, 望月大, 塚原保徳, 山内智央, 和田雄二, ゼオライト-トリソルトメタル化イリジウム錯体ナノハイブリッドの構築, 2008 年光化学討論会, 9. 11 2008, 大阪
- ⑲ 松尾侑紀, 山中暁子, 望月大, 黒田一幸,

層状オクトシリケート層間への安息香酸
部位の固定化, 第 52 回粘土科学討論会,
9.3 2008, 沖縄

⑳ 滝沢翔平, 望月大, 山内智央, 塚原保徳,
和田雄二, Bimetallic Nanoparticles
Prepared by Microwave-Assisted Alcohol
Reduction, GCMEA2008, 8. 5 2008, 大津

㉑ 太田創之, 長南聡, 望月大, 山内智央,
塚原保徳, 和田雄二, Specific Microwave
Effects in Microwave-Assisted Ether
Generating Reaction through
Dimerization of Alcohol and the
Following Friedel-Crafts Reaction,
GCMEA2008, 8. 5 2008, 大津

〔図書〕(計1件)

和田雄二, 望月大, シーエムシー出版, デ
ィスプレイと照明の材料技術, 2010, 11p

6. 研究組織

(1) 研究代表者

望月 大 (MOCHIZUKI Dai)

東京工業大学・大学院理工学研究科・助教

研究者番号 : 90434315

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし