

機関番号：17104

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2008～2010

課題番号：20550169

研究課題名（和文）新規な工業用潤滑油用劣化認識蛍光添加剤の創成

研究課題名（英文）Preparation of Novel Degradation Recognition Fluorescent Additives for Industrial Use Lubricating Oil

研究代表者

森口 哲次（MORIGUCHI TETSUJI）

九州工業大学・大学院工学研究院・助教

研究者番号：40243985

研究成果の概要（和文）：潤滑油への溶解性保持のため対カチオンに長鎖アルキルアンモニウムカチオン塩基性芳香族残基やアルキルチオホスホニウムカチオン塩基性芳香族残基を配位子部位に含む配位子有機化合物群の大量合成を行った。次いで、配位子群から対応するランタノイド錯体群の大量合成を行った。錯体の配位絶対構造を決定するために X 線単結晶構造解析装置を用いて測定を行い、コーン型絶対構造を有し、置換基の鎖長によって構造が変化するが、発光強度には影響がほとんどないことがわかった。次いで、錯体の対象物への付着や洗浄効果を評価するために、本大学所有の申請者が専門委員である表面解析装置や蛍光測定装置を用いて測定を行い、炭素鎖が短いとコーン型構造を有しているため金属や無機物に付着しやすく、逆に炭素鎖が長いと 1,2-オルタネート構造に変化し、付着度が弱いことが判明した。

研究成果の概要（英文）：It were synthesized large-amount organic ligands which contained long-chain basic alkyl ammonium cation aromatic moiety and/or long-chain alkyl-thio phosphonium cation aromatic moiety for the good solubility to lubricating oil. Next, It were synthesized the large-scale lanthanide complexes which corresponded from the ligand group. It was proven to be seldom effective at the emission intensity, in order to clear the configuration absolute structure of the complex, though the measurement is carried out using the X-ray single crystal structure analyzer, and the structure changes by the substituent chain length with cone type absolute structure. The lengths of the carbon chains are short(C<6), the structure of the complexes have the cone type structure. On the other hand, the lengths of the carbon chains are reversely long(C<6), the carbon chain lengths are long(C>6), the structures of the complexes have 1,2-alternate structure.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	1,500,000	450,000	1,950,000
2009年度	1,400,000	420,000	1,820,000
2010年度	900,000	270,000	1,170,000
年度			
年度			
総計	3,800,000	1,140,000	4,940,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学・有機工業材料

キーワード：色素・色材、潤滑油、蛍光添加剤劣化認識、ユウロピウム、ジケトン、錯体

1. 研究開始当初の背景

近年の環境技術の発展に於いて特に自動車産業分野での高効率化、ロス低減、資源再利用が重

要視されている。特にアトキンソンサイクルやミラーサイクルなどのハイブリッド進化したガソリン内燃機関についてもその安定した回転数に関わ

らず、潤滑添加剤の改良と使用限界を表示する添加指示薬が必要である。また、航空産業技術分野に於いても高性能潤滑油の開発の傍ら、整備が十分でない開発途上国での使用ではその交換や劣化に対して一定の指標が求められており、本研究の必要性が求められている。一方、発光標識材料等に代表される特異な機能性を有する蛍光分子材料の開発が進められており、現在までに多くの化合物群が合成されている。しかし、その殆どが複雑且つ長い合成工程を経るもので、価格が全く用途に適合しないばかりか、有色の芳香族化合物群であり透明性を保持すべき液体には使用できない。さらに、発光効率が最大10%程度と低く、溶液内で分子間スタッキング消光するために、潤滑油や作動油等の複合条件下では物性が発現しないことが殆どである。さらに蛍光剤を添加することによる潤滑性能に及ぼす悪影響も無視できない。

2. 研究の目的

申請者は、これらの問題点を克服した安価且つ新しい化合物群を合成することで次世代型内燃機関に適した潤滑油添加プロトン感応蛍光指示剤や更なる機能性潤滑添加剤として実用化させることが可能となる。本研究に適合する発光部位としては、良好な発光特性を発現する化合物にランタノイド金属錯体があるが、これらの錯体は配位子励起エネルギーからランタノイド金属励起順位へのエネルギー移動しきい値の制限があり分子設計により励起エネルギー準位を制御する必要がある。申請者はこの問題点を克服した新規な透明発光材料の技術を有し、大学職務発明によって国際特許化している。

本研究では、先ず申請者が国際特許化した基本構成分子である発光効率が最大約60%に達する高発光8配位ランタノイド錯体材料を構造中に組み込んだプロトン感応蛍光指示能を有する希土類単核錯体に注目し、その性能の要となる潤滑油添加状態での発光特性の優れた錯体群(図1)の段階的な合成法の確立を第一の目的としている。具体的には、作動潤滑油が劣化した際、徐々に含有量が増加する酸を結合させる部位を対カチオンあるいは配位子にペナントとして組み込んだ高

発光8配位型ランタノイド錯体群を合する。本発光錯体部位は分子間の相互作用による消光効果は全く観測されない為、分子の発光特性を消失させることなく潤滑油用プロトン感応蛍光指示剤として使用出来る。また、重金属含有化合物ではなく、その高効率発行特性から添加量が極めて少なく済むために新しい機能性環境対応材料としてもその利用価値は高いと思われる。

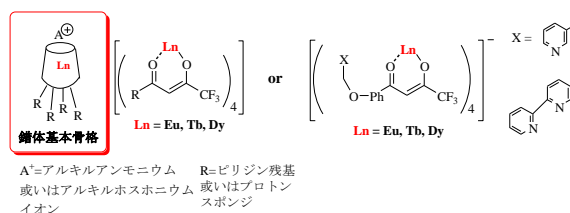


図1 新規プロトン感応蛍光指示剤の分子構造

これらの合成した化合物群の基礎物性及び機能性評価を化合物構造評価や物性評価の設備を有する本学内でいその発光特性の向上及び作動プロトン濃度の最適化を行う。また、形成した化合物群は模擬的な潤滑油への添加後も周辺環境に殆ど影響されずに発光する為、機関内での潤滑油劣化状態の目視による評価や分解挙動の詳細な観察が出来、蛍光剤としてのみならずエネルギー環境方面の大きな発展に寄与する。加えて原料金属の廃油からの回収も容易であり、リサイクル性も確保される。

次の段階として、上記で開発したプロトン感応蛍光剤の粒状化防止と更なる摩擦低減機能付与を目指し、潤滑油添加剤として1939年に米国で開発され古くから利用され、その三元触媒への悪影響から代替物質が求められている亜鉛錯体 ZnDPT に類似した構造を有するアルキルオキソリン酸鎖或いはアルキルチオリン酸鎖を導入した蛍光性亜鉛異核錯体群の形成を行い、それらの分子構造及び物性を明らかにする。これらの基礎性能評価も本学内に於いて実行可能である。

これらの化合物群であるランタノイド錯体は近紫外光を可視光へ波長変換するという特別な性質を有するため、紫外光の波長変換材料としての性質が期待でき、さらに、電

気化学的性質や磁性の付与も従来の既存化合物とは大きく異なり容易であると予想され、磁性による蛍光スイッチ材料などのさらに発展した従来に無い新しい工業用光機能材料としての発展応用も可能である (図2)。

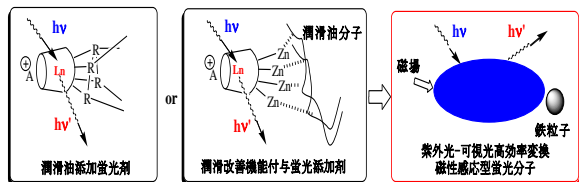
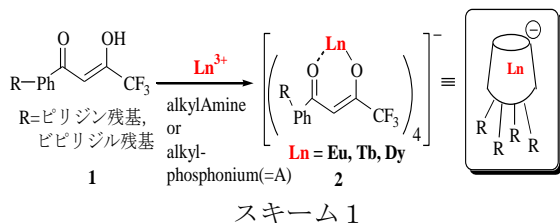


図2 本化合物群の応用例

3. 研究の方法

強発光 8 配位ランタノイド錯体の基本合成法は既に確立しており、申請者の大学職務発明単名特許化技術であり、既に国内特許登録済である。さらに科学技術振興機構(JST)の援助によって米国及び中国 PCT 国際特許出願済となっている。先ず塩基性芳香族残基及び配位子部位を含む配位子有機化合物群 1 の大量合成を行った。次いで、配位子群 1 から対応するランタノイド錯体群 2 の大量合成を行った。この際、潤滑油への溶解性保持のため対カチオンに長鎖アルキルアンモニウムカチオンやアルキルチオホスホニウムカチオンを選択した。具体的には配位子群 1 を、既述塩基存在下でユウロピウム (赤色),テルビウム (緑色),ジスプロシウム (青色) 等の金属中心発光特性を有するランタノイド金属塩化物と錯化させた(スキーム 1)。



合成した錯体群 2 の基本分子構造及び物性を本大学所有の核磁気共鳴スペクトル、EI-MS または FAB-MS スペクトル、元素分析及

等によって明らかにした。錯体の配位絶対構造を決定するために、本大学所有の申請者が専門委員である X 線単結晶構造解析装置を用いて測定を行った。

次いで、強発光プロトン感応化合物群 2 の機能性材料としての評価を行った。具体的には、化合物群の潤滑油やグリコール作動液内での状態構造及び特性評価を本大学所有の紫外可視分光測定装置、蛍光測定装置、摩擦係数評価装置及び粘度測定装置によって性能を評価した。また、撮影装置付顕微鏡による紫外光照射下でのパーティキュレート (PM)含有率等の踏まえた発光性能評価を併せて行った。

4. 研究成果

潤滑油への溶解性保持のため対カチオンに長鎖アルキルアンモニウムカチオン塩基性芳香族残基やアルキルチオホスホニウムカチオン塩基性芳香族残基を配位子部位に含む配位子有機化合物群の大量合成を行った。次いで、配位子群から対応するランタノイド錯体群の大量合成を行った。具体的には配位子群を、既述塩基存在下でユウロピウム (赤色),テルビウム (緑色),ジスプロシウム (青色) 等の金属中心発光特性を有するランタノイド金属塩化物と錯化させた。次いで、合成した錯体群基本分子構造及び物性を本大学所有の核磁気共鳴スペクトル、EI-MS または FAB-MS スペクトル、元素分析及等によって決定した。また、合成した錯体群の他の共存物との錯化挙動による赤色発光の変化を詳細に検討した。さらに、合成した錯体群の他の共存物との錯化挙動による赤色発光の変化を詳細に検討した。一方、錯体の配位絶対構造を決定するために、本大学所有の申請者が専門委員である X 線単結晶構造解析装置を用いて測定を行い、コーン型絶対構造を有し、置換基の鎖長によって構造が変化するが、発光強度には影響がほとんどないことがわかった。その後、錯体の対象物への付着や洗浄効果を評価するために、

本大学所有の申請者が専門委員である表面解析装置や蛍光測定装置を用いて測定を行い、炭素鎖が短いとコーン型絶対構造を有しているため金属や無機物に付着しやすく、逆に炭素鎖が長いと 1,2-オルタネート類似絶対構造に変化し、付着度が弱いことが判明した。

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)

- 1) Akihiko Tsuge, Takashi Hara, Tetsuji Moriguchi, Preparation, Structure, and Spectral Properties of Cyclophanes Consisting of Oligothiophene Units, *Chemistry Letters*, Vol.37, No.8, pp.870-871, 2009.
- 2) Shu-ichi Nagamatsu, Tetsuji Moriguchi, Toshiya Nagase, Shin-ya Oku, *et al.*, *Applied Physics Express* 2, 101502-1~3, 2009.

[学会発表] (計 15 件)

- 1) 焼谷大輔・森口哲次・荒木孝司・柘植顕彦, 赤色発光型ユーロピウム錯体を用いたゲル化挙動に関する研究, 日本化学会第 9 1 春季年会, 2011年3月29日, 神奈川大学東キャンパス
- 2) 岸竜太郎・森口哲次・柘植顕彦, 赤色発光型ユーロピウム錯体と二分子膜との複合系の構築とその評価, 日本化学会第 9 1 春季年会, 2011年3月29日, 神奈川大学東キャンパス
- 3) 松下隆一郎・森口哲次・荒木孝司・柘植顕彦, アセチレン部位を含む[3.3]メタシクロファン類の合成とその構造特性, 日本化学会第 9 1 春季年会, 2011年3月29日, 神奈川大学東キャンパス
- 4) 中村勝二・森口哲次・荒木孝司・柘植顕彦, オリゴチオフェン部位を有するシクロファン類の合成とそのロタキサン形成による動的特性の制御, 日本化学会第 9 1 春季年会, 2011年3月29日, 神奈川大学東キャンパス
- 5) 森口哲次・古財康裕・柘植顕彦, 新規ユ

ウロピウム錯体群の構造特性及び特異赤色発光特性, 日本化学会第 9 1 春季年会, 2011年3月27日, 神奈川大学東キャンパス

- 6) 森口哲次・山下哲央・蔵本晃士・岡内辰夫・永松秀一・高嶋授・溝口勝大・金藤敬一・早瀬修二, 高安定有機半導体材料の創成とその評価, 日本化学会西日本大会, 2010年11月6日, 熊本大学黒髪キャンパス
- 7) 田崎祭・森口哲次・柘植顕彦, 高歪みフェン系多環芳香族化合物の合成とその物性, 第 20 回基礎有機化学討論会, 2010年9月29日, 群馬大学桐生キャンパス
- 8) 古財康裕・森口哲次・柘植顕彦, 新規ユウロピウム錯体群の構造及び赤色発光特性, 日本化学会中国九州支部大会, 2010年7月11日, 北九州国際会議場
- 9) 山下哲央・田崎 祭・森口 哲次・柘植 顕彦・永松 秀一・高島 授・岡内 辰夫・溝口 勝大・早瀬 修二・金藤 敬一, 新規高歪縮環ヘテロ芳香族化合物の合成とその電気伝導特性, 日本化学会中国九州支部大会, 2010年7月11日, 北九州国際会議場
- 10) 古財康裕・森口哲次・柘植顕彦, 新規ユウロピウム錯体群の溶液中での特異赤色発光特性, 日本化学会第 9 0 回春季年会, 2010年3月28日, 近畿大学東大阪本部キャンパス
- 11) 森口哲次・田崎祭・柘植顕彦, 新規高歪縮環芳香族化合物の合成とその電気伝導特性, 日本化学会第 9 0 回春季年会, 2010年3月28日, 近畿大学東大阪本部キャンパス
- 12) 田崎祭・森口哲次・柘植顕彦・永松秀一・高嶋授, 高歪みフェン系多環芳香族化合物の合成とその特性, 第 3 回有機 π 電子系シンポジウム, 2009年12月4日, 別府杉の井パレス
- 13) 井上将仁・森口哲次・荒木孝司・柘植顕彦, シクロファン骨格を有するクレフト型ポルフィリンの合成及び特性, 第 3 回有機 π 電子系シンポジウム, 2009年12月4日, 別府杉の井パ

レス

14) 西村拓人・森口哲次・荒木孝司・柘植
顕彦, フルオレン部位を有するシクロファン類の
合成と構造特性, 第3回有機 π 電子系シンポ
ジウム 2009年12月4日, 別府杉の井パレス

15) 高野光・越智雅幸・森口哲次・柘植
顕彦, 新規ユウロピウム錯体群のゲスト分子添
加時の赤色発光特性, 日本化学会第89回春
季年会, 2009年3月28日, 日本大学船橋キャン
パス

[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2件)

1) 名称: EUROPIUM-DIKETONE CHLATE
COMPOUND AND FLUORESCENT MATERIAL USING
THE SAME

発明者: Tetsuji Moriguchi

権利者: Kyushu Institute of Technology

種類: 特許

番号: 特許第718967号

取得年月日: 2010年12月22日

国内外の別: 国外(中華人民共和国)

2) 名称: EUROPIUM-DIKETONE CHLATE
COMPOUND AND FLUORESCENT MATERIAL USING
THE SAME

発明者: Tetsuji Moriguchi

権利者: Kyushu Institute of Technology

種類: 特許

番号: US 7,736,620 B2

取得年月日: 2010年6月15日

国内外の別: 国外(アメリカ合衆国)

[その他]

ホームページ等

6. 研究組織

研究代表者

森口 哲次 (MORIGUCHI TETSUJI)

九州工業大学・大学院工学研究院・助教

研究者番号: 40243985