

発光性銅錯体ナノ粒子の新規作製手法の構築

Novel fabrication method of fluorescent copper complex nanoparticles

東北大多元研 °鈴木 龍樹, 野口 裕未, 小野寺 恒信, 笠井 均, 及川 英俊

IMRAM, Tohoku Univ.

°Ryuju Suzuki, Hiromi Noguchi, Tsunenobu Onodera, Hitoshi Kasai, and Hidetoshi Oikawa

E-mail: b2sm5040@mail.tagen.tohoku.ac.jp

熱活性化遅延蛍光錯体は、温度上昇とともに発光量子収率が上昇し、室温で高輝度発光を示す有用な金属錯体である。加えて、本研究で対象とする化合物群 (Fig. 1) は、溶液中ではほとんど発光を示さないものの、結晶状態では、溶液中とは異なる立体配座に起因して、比較的強い熱活性化遅延蛍光を発する[1]、いわゆる凝集誘起発光を特徴としている。本研究では、 π 共役系有機化合物のナノ結晶化に特有の“発光波長シフトおよび発光寿命における温度係数の変化[2]”や“結晶格子歪みの解消[3]”に着目し、ナノ結晶化によって結晶状態における熱活性化遅延蛍光錯体分子の立体配座を制御し、電子状態とサイズ・構造との相関を明らかにすることを目的とした。

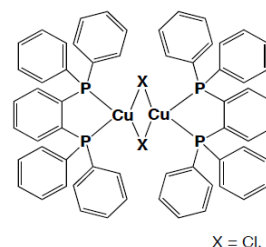


Fig. 1 Chemical structure of $[\text{Cu}(\mu\text{-X})\text{dppb}]_2$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)

本研究では、ナノ粒子化した熱活性化遅延蛍光錯体の更なる知見を得るため、類似した構造を有する臭素架橋銅二核錯体 $[\text{Cu}(\mu\text{-Br})\text{dppb}]_2$ のナノ粒子化を検討した。しかし、この錯体は種々の汎用有機溶媒に難溶であるなどの理由から、従来の再沈法[4]ではナノ粒子化が極めて困難であった。そこで、配位子である dppb を再沈法によりナノ粒子化し、続いて臭化銅(I)を加えることで蛍光性の錯体ナノ粒子の作製を試みた。dppb の THF 溶液 200 μL を、激しく攪拌した純水 10 mL 中に一気に注入した後、dppb と等モルに調整した臭化銅(I)のアセトニトリル溶液 200 μL を滴下した。さらに 30 分間攪拌し、20 分間静置することにより、発光性の錯体ナノ粒子を得ることに成功した (Fig. 2)。新たな手法は、錯体の合成とナノ粒子化を同時に達成可能である。さらに、得られたナノ粒子の粉末法 X 線回折パターンを測定したところ、結晶性であることが分かった。 $[\text{Cu}(\mu\text{-I})\text{dppb}]_2$ の系ではナノ結晶化は達成しておらず、新たな作製法が結晶化にも有用である可能性が示唆される。また、他のキャラクタリゼーションおよび光学特性の評価も行っている。詳細については当日報告する。

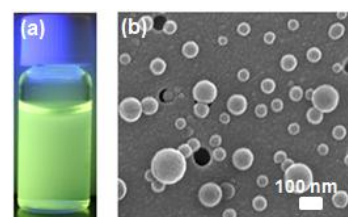


Fig. 2 (a) Photograph of fluorescent nanoparticles dispersion and (b) SEM image of the resulting copper complex nanoparticles.

【参考文献】

- [1] A. Tsuboyama *et al.*, *Inorg. Chem.*, **46**, 1992 (2007).
- [2] H. Oikawa *et al.*, *Single Organic Nanoparticles*, Springer, Berlin, p. 169 (2002).
- [3] S. Takahashi *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 10944 (2002).
- [4] H. Kasai *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **31**, L1132 (1992).