

ビオロゲン化による高分子錯体ナノ結晶の表面修飾と光学特性評価

Optical Properties of Polymer Complex Nanocrystals Having Viologen Unit on the Nanocrystal Surface

東北大多元研 °鈴木 龍樹, 小野寺 恒信, 笠井 均, 及川 英俊

IMRAM, Tohoku Univ., °Ryuju Suzuki, Tsunenobu Onodera, Hitoshi Kasai, Hidetoshi Oikawa

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

高分子錯体結晶の表面には配位不飽和な中心金属や配位子分子が露出しており、結晶面に明確な反応活性点がない有機結晶に比べて、化学修飾に基づいた極めて精緻な表面修飾による新たな物性探索・制御が可能となる。さらに、ナノ結晶化すれば、比表面積の増大により更なる表面効果の向上も期待できる。しかし、高分子錯体を含め有機金属錯体は、難溶性によりナノ結晶化が困難であることが多く、表面の活用を含めて錯体ナノ結晶に関する研究自体、有機・高分子系に比べて圧倒的に立ち遅れている。本研究では、高分子錯体の新規ナノ結晶作製手法を開発・確立したうえで、化学修飾に基づく表面修飾を施し、表面効果によるナノサイズ領域での新たな物性探索・制御を目指した。

初めに、錯体の合成とナノ結晶化を同時に達成する手法を開発し（ナノ固相反応法：図 1）¹⁾、それぞれ発光波長が異なる高分子錯体群（図 2(a)）のナノ結晶化に成功した。ナノ結晶の形状はビピリジン誘導体（L）に依存して変化するが、特にビピリジン（bpy）錯体²⁾においては菱形の平板結晶が得られ（図 2(b)）、TEM 像および電子線回折像の解析から、得られたナノ結晶は(010)面がファセットとして発達していることがわかった。これは高分子鎖末端であるビピリジンがナノ結晶表面にダングリングボンドとして露出していることを示唆しており、表面修飾分子による化学修飾が期待できる。実際、得られた高分子 bpy 錯体ナノ結晶とヨウ化メチルを反応させ、結晶表面に露出したビピリジンのビオロゲン化を試みたところ、発光波長の長波長シフトおよび発光量子収率の増大を観測した。反応前後の粉末法 X 線回折パターンから結晶構造には変化がないことから、ナノ結晶表面のみ反応したことが示唆される。本研究で提案するビオロゲン化に基づく表面修飾法は、高分子錯体ナノ結晶へさらなる機能性を付与するプラットフォームとなりうると考える（図 2(c)）。現在、様々な置換基を有するアルキルハライドを用いて、結晶表面をビオロゲン化した高分子錯体ナノ結晶の作製およびその光学特性を評価しており、詳細は当日発表する。

Ref. 1) R. Suzuki *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **53**, 06JH03 (2014).

Ref. 2) Araki *et al.*, *Inorg. Chem.*, **44**, 9667 (2005).

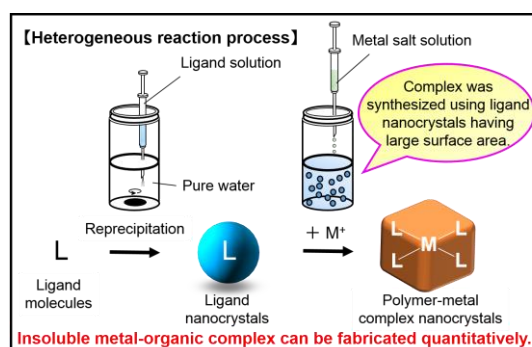


Fig. 1 Fabrication of polymer-metal complex nanocrystals through heterogeneous reaction process.

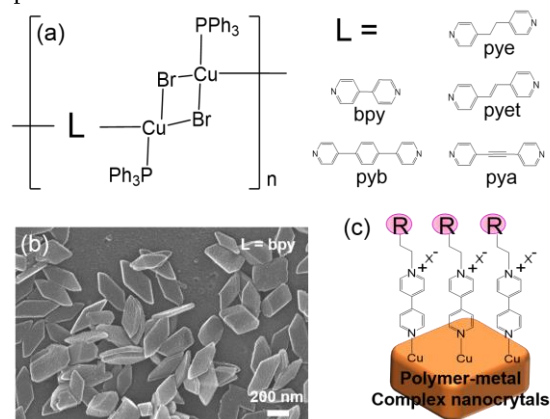


Fig. 2 (a) Chemical structure, (b) SEM image (L=bpy) and (c) surface modification with alkyl halide of polymer complex.