

所属・資格 化学科・助手

申請者氏名 亀渕 萌

研究課題		pH 応答性白金(II)-NHC 錯体を用いた透明発光フィルムの発光色制御とプロトン伝導
報告の概要	研究目的 および 研究概要	次世代の省エネ材料として期待されている透明発光体を開発するにあたり、申請者は pH 応答性の発光錯体をプロトン伝導性ポリマー (Nafion) の内部に導入させ、pH 制御や電圧印加で生じるプロトン伝導を利用して発光色制御する手法を提案してきた。本研究課題では、フルカラー発光の制御を目指すため、N-ヘテロ環状カルベン(NHC)が配位した青色発光性の白金(II)錯体を研究対象とする。前年度は補助配位子に pH 応答性の 3-エチニルピリジン(HC≡C-3Py) を配位させた [Pt(II)(ⁱ Pr-NHC)(C≡C-3Py) ₂] (3Py; ⁱ Pr-NHCH ⁺ = 1-(methylethyl)-3-(2-pyridinyl)-1 <i>H</i> -imidazolium)の結晶構造と発光特性について調べ、Nafion へ取り込ませたフィルム[Pt(II)(ⁱ Pr-NHC)(C≡C-3Py) ₂]@Nafion について、濃度調整や pH によって青～橙色にかけて発光色の制御に成功してきた。本年度はさらに発展させるため、エチニル基の置換位置が異なる C≡C-2Py (2Py), C≡C-4Py (4Py), およびピリジン環をベンゼン環へ置き換えた C≡C-Ph (Ph)を補助配位子として、N 原子の位置の違いによる pH 依存性とプロトン伝導性について調査したので報告する。
	研究の結果	フィルムの発光強度の濃度依存性を調べたところ、いずれの錯体を用いた場合も濃度上昇に伴って発光が長波長化する傾向が見られたが、その絶対値は窒素の位置により大きく異なることが分かった。また、pH に対する応答性にも違いが見られ、特に 2Py@Nafion (10 ⁻³ M)において 200 nm を超える顕著な色変化と発光波長移動が実現することが分かった。次に、疑似4端子法による交流インピーダンス測定では、プロトン伝導度の湿度依存性に一部大きな差が見られた。10 ⁻¹ M の濃度で比較すると、最高湿度の 80%RH におけるプロトン伝導度は 3Py@Nafion で 2.23 × 10 ⁻³ S cm ⁻¹ , 2Py@Nafion では 6.87 × 10 ⁻⁵ S cm ⁻¹ であり、2桁の差があることが分かった。
	研究の考察・反省	DFT 計算で得られた分子軌道からは、窒素の位置による光学遷移の違いが吸収・発光スペクトルの差に寄与していることが示唆された。プロトン伝導度の差に関しては、ピリジル基の対称性の違いによって周囲の媒体とのプロトン受け渡しの効率が異なり、プロトン伝導性に大きく差が出ていると考えられる。今後は、電圧印加によるプロトン伝導を利用した発光色の制御を目指していきたい。
研究発表 学会名 発表テーマ 年月日/場所 研究成果物 テーマ 誌名 巻・号 発行年月日 発行所・者	<p>※この欄は、本報告書提出時点で判明している事項についてご記入ください。</p> <p>○高石直輝、渋谷知宙、<u>亀渕萌</u>、周彪、「プロトン応答性ヘテロレプティック銅(I)₂核錯体を用いた透明発光体の開発とプロトン伝導性」、第 18 回分子科学討論会、京都大学吉田キャンパス、ポスター4P055、2024 年 9 月 21 日</p>	