

ソフトクリスタル

高秩序で柔軟な応答系の学理と光機能



SOFT CRYSTALS
Science and Photofunctions of Flexible Response
Systems with High Order

News Letter No.12

September, 2020



SOFT CRYSTAL TODAY

Marcus 理論がソフトクリスタルに教えてくれること (池田 浩)	1
発光性金属錯体ソフトクリスタルの 光励起準安定状態における会合ダイナミクス (篠崎 一英)	3

TOPICS	5
--------------	---

PERSONNEL	9
-----------------	---

AWARDS	10
--------------	----

REPORT

2020年度ソフトクリスタル領域会議①	11
---------------------------	----

FRONTIER

積層した多環芳香族化合物を導入した 青色光励起型ユウロピウム錯体 (北川 裕一)	15
超高速時間分解発光分光を駆使した励起子挙動の追跡・ 分子内エネルギー移動ダイナミクスの解明 (宮田 潔志)	16
結晶内化学反応の“観える”化へのアプローチ (松橋 千尋)	17

Marcus 理論がソフトクリスタルに 教えてくれること

池田 浩

大阪府立大学大学院工学研究科・教授

(総括班研究協力者、A03-01 班 研究分担者)



【高感圧性・高発光性有機 π ソフトクリスタルの創製と制御】

本研究課題ではシクロファンを有する有機ボロン錯体 pCP-1 (図 1) に等方・定常的あるいは異方・瞬間的な外圧 (図 2) を印加し、次の 4 点の疑問の解明にあたります。

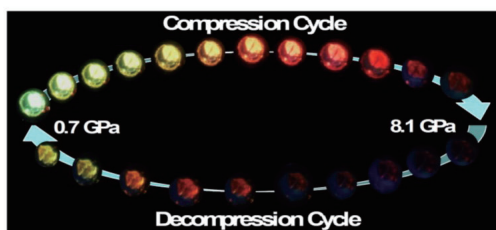
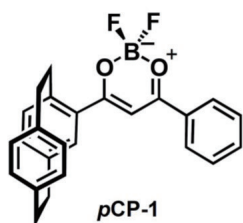


図 1 DAC で得られた pCP-1 のピエゾフルオロクロミズム

- ・結晶中の分子はどの様に歪むのか？
- ・結晶発光ドメインはどの様な構造と電子構造をとるか？
- ・結晶発光ドメインはどの様なダイナミクスを示すのか？
- ・外圧は結晶相複合相互作用に新たに何をもたらすのか？

これらの研究を通して、発光性有機 π ソフトクリスタルの真相・深層を解明して参ります。どうぞよろしくお願い致します。

【Marcus 理論とソフトクリスタルの共通点】

さて、新型コロナウイルス感染拡大対策のため、多くの大学で今年前期の授業はオンラインで実施されました。私も初のオンライン授業で苦労しましたが、いくつかの基礎概念を再勉強できたなど良かった点もありました。その中でも印象に残ったのが、1992 年ノーベル化学賞受賞となった Marcus の電子移動理論 (Marcus 理論) で、新学術領域「ソフトクリスタル」においても少なからず重要と思われるので、若い学生さんのためにもごく簡単に説明しましょう。

式 1 で示されるような多くの化学反応においては、図 3 に示す反応の標準自由エネルギー変化 ΔG° と活性化自由エネルギー変化 $\Delta G^\ddagger$ は、直線的自由エネルギー関係、すなわち比例関係にあります (式 2)。さらに Eyring の遷移状態理論に基づく式 3 を考慮すれば、 ΔG° は反応速度定数 k の対数値 $\ln k$ と比例関係にあることになります。一方、Marcus 理論によれば、ある系の $\Delta G^\ddagger$ は ΔG° の 2 次関数で表され (式 4; $\Delta G_0^\ddagger$, w は系固有の定数)、それらは 2 次自由エネルギー関係となります。従って、図 4 のように ΔG° と反応速度定数の対数値 $\log k$ の関係は 2 次曲線を描き、 ΔG°

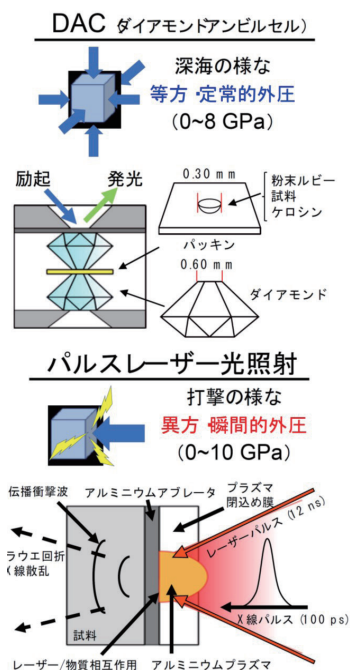


図 2 DAC とパルスレーザー照射による外圧イメージ

が負に大きくなるほど k が小さくなるという、摩訶不思議な「Marcusの逆転領域」が現れるのです。

Marcusが注目したのは、反応を起こす分子のエネルギー変化だけではなく、その周囲をとりまく分子（溶液なら溶媒分子、固体・結晶なら同じ基質分子）の配向の変化に要するエネルギー変化（溶媒の再配向エネルギー、基質分子の再配列エネルギー）で、これを ΔG に取り込みました。このMarcusの考えは今となっては当たり前なのですが、様々な系であらためて再考すべき価値あるものだと思います。本領域で言えば、ソフトクリスタル特有の様々な現象の真の理解には、現象を示す主役分子だけではなく、脇役の近傍分子を含む結晶系全体を、正しい理論に基づいた物理化学的手法で定量的に取り扱う必要がある、ということを示唆してくれています。つまり、加藤昌子先生の可逆的な結晶ベイポクロミズム、伊藤 肇先生の発光性結晶のドミノ倒し的な結晶構造変化、高見澤 聡先生の結晶の超弾性などの摩訶不思議な「ソフトクリスタル現象」を理解する鍵の一つは、これらの現象を一反応として捉え、次にその活性化自由エネルギー変化 $\Delta G^\ddagger$ や反応速度定数 k と、結晶系全体の反応の標準自由エネルギー変化 ΔG° の関係性を、定量的に評価するところにもあるのではないかと思います。

新しいソフトクリスタル現象・物質群の発見の土壌が固まり、その上にこのような学理解明の芽が大きく育てば、やがてポスト・新学術領域「ソフトクリスタル」という森もできるのではないかと期待しつつ、上述の研究について2年間邁進します。



$$\Delta G^\circ = -RT \ln (k_1/k_2) \quad (\text{式2})$$

$$\propto -RT \ln k_1$$

$$\propto \Delta G^\ddagger$$

Eyringの遷移状態理論に基づく式

$$k = \left(\frac{k_B T}{h} \right) \exp \left(-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT} \right) \quad (\text{式3})$$

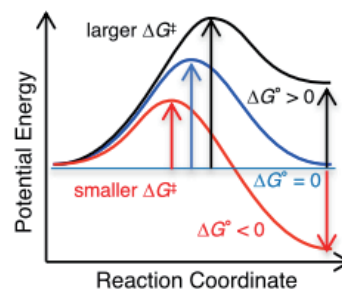


図3 直線的自由エネルギー関係にある $\Delta G^\ddagger$ と ΔG° を含むエネルギー図

Marcus理論に基づく式

$$\Delta G^\ddagger = \Delta G_0^\ddagger \left(1 + \frac{\Delta G^\circ}{4\Delta G_0^\ddagger} \right)^2 + w \quad (\text{式4})$$

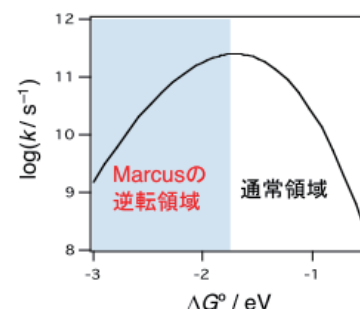


図4 Marcus理論に基づく反応の標準自由エネルギー変化 ΔG° と反応速度定数の対数値 $\log k$ の関係の例。

発光性金属錯体ソフトクリスタルの 励起準安定状態における会合ダイナミクス

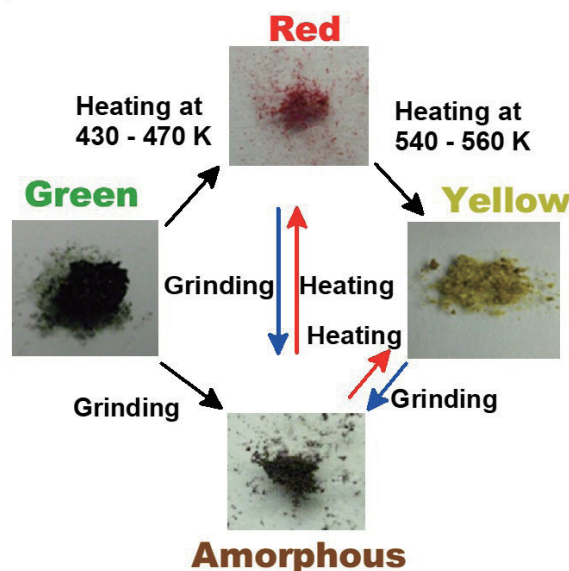
篠崎 一英

横浜市立大学大学院生命ナノシステム科学研究科・教授

(A03-01 班 研究分担者)



これまで OLED の発光材料、光増感剤、光線力学療法などに応用されている発光性金属錯体の光励起状態からの緩和過程について研究を行っています。ここでは、その中からソフトクリスタルに関連するルテニウム錯体と白金錯体についての研究を紹介します。これらの金属錯体は、発光寿命がおおよそ $1\mu\text{s}$ と長いため、光励起状態における構造変化、双極子モーメント変化、共存分子・イオンや溶媒分子との相互作用の変化が、色・発光色における過渡的变化として観測されます。大きな双極子モーメントを有するジシアノビスビピリジンルテニウム (II) 錯体は、光励起された電荷移動状態では、この双極子モーメントを打ち消されるため、吸収・発光スペクトルへの顕著な溶媒効果を示します。また、 $N^{\wedge}C^{\wedge}N$ 型配位子を有する平面型白金 (II) 錯体は、白金 d_{z^2} 軌道間の相互作用を介した励起二量体を形成します。ピレンなどの有機化合物と同様の振動構造をもつ単量体発光と二量体からのブロードな発光が観測されます¹。しかし、この二量体は白金の重原子効果のために励起三重項状態であることが有機化合物とは異なります。高濃度領域では、励起三量体からのブロードな発光が観測されます^{2,3}。また、キラル部位を導入した化合物を作製したところ、励起二量体・三量体発光において CPL が観測されたことから、励起会合体は白金-白金相互作用を介してスタックしたねじれ構造を有していることが明らかになりました⁴。以上のような溶液状態での特異的性質は、固体状態においても観測されます。各種有機溶媒から再結晶したルテニウム (II) 錯体は、固体状態における可視吸収・赤外吸収において溶媒効果がみられます⁵。また、結晶水を含むルテニウム (II) 錯体結晶では、水溶液中で観測されるものと同様、結晶水の H/D 同位体効果を観測できます⁶。この錯体結晶は、結晶水の吸脱着に伴い色・発光色が変化するバイポクロミズムを示します⁷。一方、白金錯体結晶について、結晶をすりつぶすと、発光色は黄色からオレンジ色に変化します¹。発光スペクトルとしては、溶液中のエキシマー発光と類似した振動構造をもった発光とブロードな発光が観測されます。パルス励起後の立ち上がりが見事に観測されたこと、77K ではブロード発光が観測されなかったことから、このブロード発光は固体状態でのエキシマー発光であると結論しました。置換基 CF_3 を導入すると、黄色、赤色、暗緑色を示す 3 色の多形結晶が得られます (図)⁸。暗緑色結晶を加熱すると赤色へ、赤色結晶を加熱する





と黄色へと相転移します (図)。さらにこれら 3 つの多形結晶をすりつぶすと、いずれも茶色のアモルファスへと変化します。このアモルファスを加熱すると、赤色および黄色結晶に転移します。このような白金錯体の特異的発光や色調変化を基にして、現在では溶液中での高次会合体の検出および多形結晶におけるベイポクロミズムについて研究を進めています。

1. T. Abe, T. Itakura, N. Ikeda, K. Shinozaki, *Dalton Trans.* 711-715 (2009). DOI: [10.1039/B811107C](https://doi.org/10.1039/B811107C)
2. T. Kayano, S. Takayasu, K. Sato, K. Shinozaki, *Chem. Eur. J.* **20**, 16583-16589 (2014). DOI: [10.1002/chem.201403789](https://doi.org/10.1002/chem.201403789)
3. A. Iwakiri, Y. Konno, K. Shinozaki, *J. Lumin.* **207**, 482-490 (2019). DOI: [10.1016/j.jlumin.2018.11.042](https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2018.11.042)
4. S. Tanaka, K. Sato, K. Ichida, T. Abe, T. Tsubomura, T. Suzuki, K. Shinozaki, *Chem. Asian J.* **11**, 265-273 (2016). DOI: [10.1002/asia.201500985](https://doi.org/10.1002/asia.201500985)
5. T. Abe, T. Suzuki, K. Shinozaki, *Inorg. Chem.* **49** (4), 1794-1800 (2010). DOI: [10.1021/ic9021596](https://doi.org/10.1021/ic9021596)
6. K. Shinozaki, K. Tenmyo, T. Suzuki, *RSC Adv.* **3**, 7579-7584 (2013). DOI: [10.1039/c3ra23362f](https://doi.org/10.1039/c3ra23362f)
7. T. Abe, K. Shinozaki, *Inorg. Chem.* **44** (4), 849- (2005). DOI: [10.1021/ic049169u](https://doi.org/10.1021/ic049169u)
8. Y. Nishiuchi, A. Takayama, T. Suzuki, K. Shinozaki, *Eur. J. Inorg. Chem.* 1815-1823 (2011). DOI: [10.1002/ejic.201001359](https://doi.org/10.1002/ejic.201001359)

A03 班 長谷川 美貴 教授らの論文が Chemistry Letters に掲載され、Invited Highlight Review に採択されました

Helicate Lanthanide Complexes: The Luminescent Elements

M. Hasegawa and H. Ohmagari

Chemistry Letters, 2020 DOI: [10.1246/cl.200184](https://doi.org/10.1246/cl.200184)

螺旋型希土類錯体：発光性のエレメント

A03 班長谷川美貴グループ（青山学院大学）は、独自に開発した螺旋型の単核希土類錯体の発光現象と、その一連の誘導体による分子集合能や発光としての出力に関し総説を発表した。

A03 班 長谷川 美貴 教授らの論文が RSC Advances に掲載されました

Mixed Tb/Dy coordination ladders based on tetra(carboxymethyl)chiacalix[4]arene: a new avenue towards luminescent molecular nanomagnets

A.S. Ovsyannikov, I. V. Khariushin, S. E. Solovieva, I S. Antipin, H. Komiya, N. Marets, H. Tanaka, H. Ohmagari, M. Hasegawa, J. J. Zakrzewski, Chorazy, N. Kyritsakas, M. W. Hosseini and S. Ferlay

RSC Advances, 2020, 10, 11755-11765 DOI: [10.1039/d0ra01263g](https://doi.org/10.1039/d0ra01263g)

テトラカルボキシメチルカリックス [4] アレーンの Tb/Dy 混合系配位配位ラダー： その新たな発光性分子ナノマグネット開発に向けて

A03 長谷川美貴グループ（青山学院大学）は、Russian Academy of Science の Ovsyannikov グループ、Strasbourg University, Hosseini グループおよび Ferlay グループとともに、ジスプロシウムとテルビウムの Solid solution を開発し、それらの元素の混合比によりテルビウムからの発光現象に変化が生じること、また単分子磁石特性を発現することを見出した。

A03 班 長谷川 美貴 教授が朝日小学生新聞で連載を開始しました

朝日小学生新聞 2020 年 4 月 7 日から隔週火曜日

連載「ハセミキ先生の科学なぜなぜな〜ぜ」

小学生を対象に、身近な科学・自然の不思議を解説する。

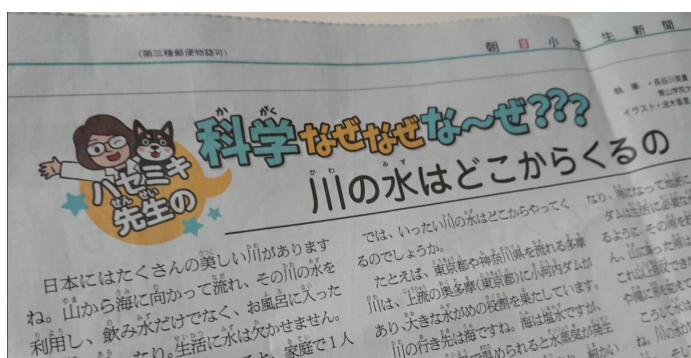
第 1 回「氷はどうして水にうくの」(2020 年 4 月 7 日)

第 2 回「川はどこから流れてくるの」(2020 年 4 月 21 日)

以降継続して毎週火曜日隔週連載。

[朝日小学生新聞ウェブサイトはこちら](#)

「ハセミキ先生の科学なぜなぜな〜ぜ」第 1 回「氷はどうして水にうくの」



A03 班 グン 剣萍教授らの論文が Macromolecules に掲載され表紙に採択されました

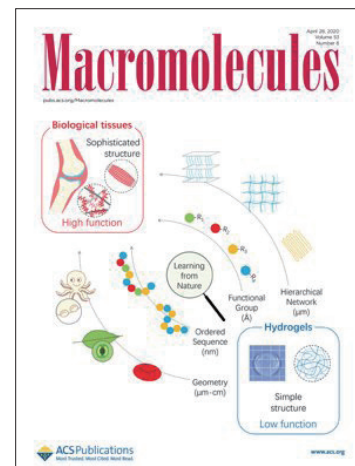
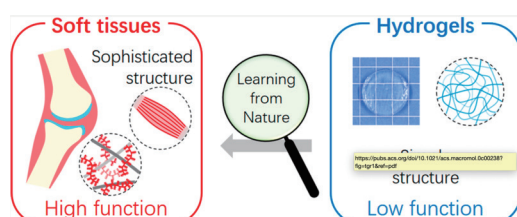
Fabrication of Bioinspired Hydrogels: Challenges and Opportunities

H. Fan and J. P. Gong

Macromolecules, 2020, 53(8), 2769-2782 DOI: [10.1021/acs.macromol.0c00238](https://doi.org/10.1021/acs.macromol.0c00238)

生物模倣ハイドロゲルの合成：その課題と機会

約 60 年前の合成高分子ハイドロゲルの誕生以来、様々な優れた特性と機能を有するハイドロゲルが開発され、そのさまざまな分野への応用も拡大している。一方で、分子から巨視的スケールまでの精巧な構造と洗練された機能を備えた、天然のハイドロゲルとも言える生体軟組織とは対照的に、合成ゲルは非常に単純な構造と機能しか有していない。天然組織の構造に習うことは、より機能的なゲルを開発する絶好の機会である。ここでは、さまざまなスケールの生物学的構造を模倣することにより、優れた機能を備えたハイドロゲルの合成における機会と課題について説明する。



A03 班 吉川 浩史准教授らの論文が ChemSusChem に掲載され Cover Feature に採択されました

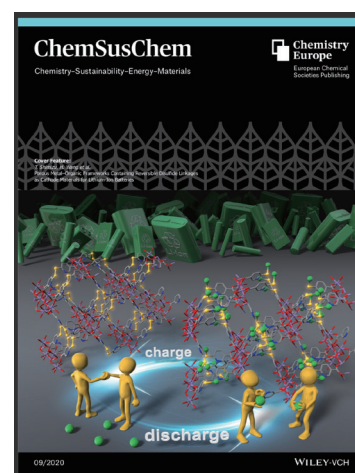
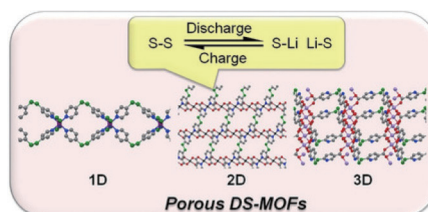
Porous Metal Organic Frameworks Containing Reversible Disulfide Linkages as Cathode Materials for Li-Ion Batteries

Takeshi Shimizu, Heng Wang, Daiju Matsumura, Kei Mitsuhashi, Toshiaki Ohta, and Hirofumi Yoshikawa

ChemSusChem, **2020**, 13(9), 2256-2263 DOI: [10.1002/cssc.201903471](https://doi.org/10.1002/cssc.201903471)

可逆なジスルフィド結合部位を有する金属有機構造体のリチウムイオン電池用正極材料への応用

硫黄は高容量正極活物質として大変期待されていますが、放電過程におけるシャトル効果などから、実用化に向けてはまだまだ解決しなければならない問題があります。本研究では、金属有機構造体 (MOF) に硫黄の最小単位であるジスルフィド部位を固定化することで、充放電における動的ジスルフィド結合を実現し、その結果、シャトル効果が抑えられ、安定な電池特性が得られることを明らかにしました。また、MOF の空孔や次元性が電池特性に大きな影響を与えることも明らかにしました (右図)。このような手法は、高容量かつ安定な硫黄電池を実現するうえで、重要な手法になると考えられます。なお、本論文は、Cover Feature に採択されました。



A03 班 ゲン 剣萍教授らの論文が Journal of Materials Chemistry B に掲載され表紙に採択されました

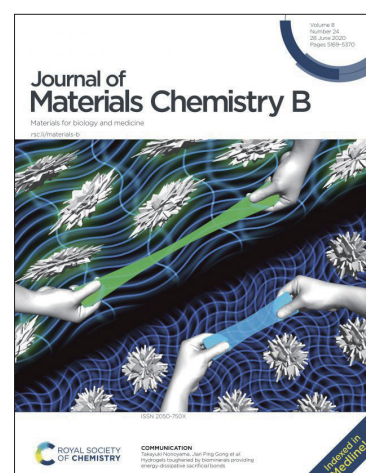
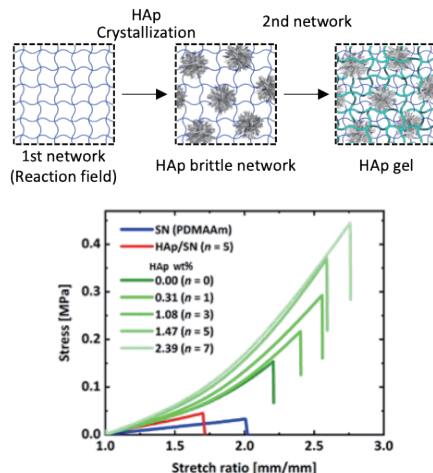
Hydrogels Toughened by Biominerals as Energy-Dissipative Sacrificial Bonds

K. Fukao, K. Tanaka, R. Kiyama, T. Nonoyama and J. P. Gong

Journal of Materials Chemistry B, **2020**, 8(24), 5184-5188 DOI: [10.1039/D0TB00833H](https://doi.org/10.1039/D0TB00833H)

バイオミネラルを犠牲結合とした高靱性ハイドロゲル

有機・無機の複合である骨組織の強靱性の一つとして、無機物の破壊によるエネルギー散逸が挙げられる。これに習い、高分子ゲルに骨無機主成分である低結晶性ハイドロキシアパタイト (HAp) を複合化したところ、高分子ゲル単体と比べて 500% を超える高靱性を示した。この強靱化は、HAp のアモルファス成分の変形に起因しており、結晶化度が低いほど高い靱性を示すことが明らかになった。骨の無機成分の結晶化度がそれほど高くないことは、強い衝撃に対するエネルギー散逸機構に関係している可能性が示唆された。



A03 班 グン 剣萍教授らの論文が *Macromolecules* に掲載されました

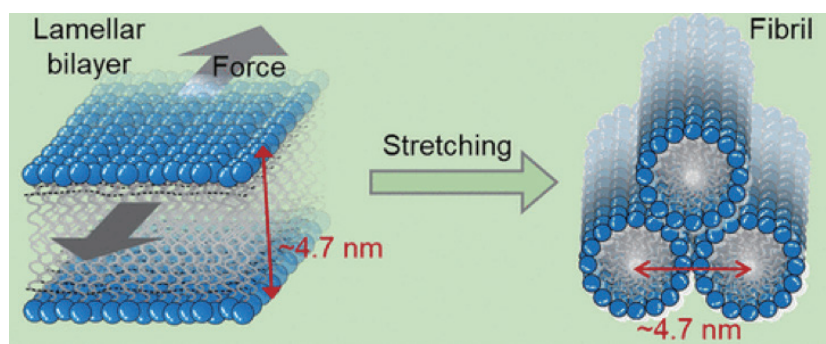
Lamellar Bilayer to Fibril Structure Transformation of Tough Photonic Hydrogel under Elongation

M. A. Haque, K. Cui, M. Ilyas, T. Kurokawa, A. Marcellan, A. Brulet, R. Takahashi, T. Nakajima and J. P. Gong

Macromolecules, **2020**, 53(12), 4711-4721 DOI: [10.1021/acs.macromol.0c00878](https://doi.org/10.1021/acs.macromol.0c00878)

強靱な構造色ゲルの、延伸に伴うラメラ - フィブリル構造転移

PDGI ゲルは、ゲル内に脂質二分子膜のラメラ相が埋め込まれたソフトフォトニックゲルです。本研究では、PDGI ゲルを大変形させた際の二分子膜構造変化を放射光 X 線散乱により調べました。結果、ゲル内の二分子膜は、延伸に伴う膜構造の破断によりラメラ相からロッド状の構造へと転移することが示唆されました。

A03 班 吉川 浩史准教授らの論文が *Chem. Commun.* に掲載され Front Cover に採択されました

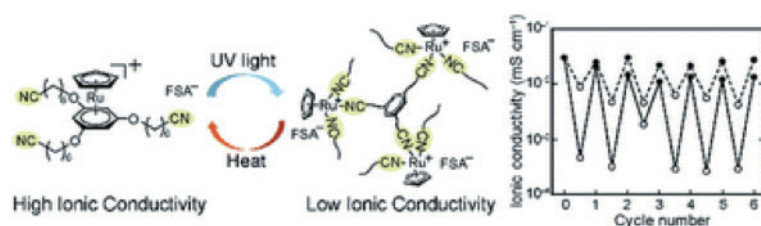
Reversible control of ionic conductivity and viscoelasticity of organometallic ionic liquids by application of light and heat

Ryo Sumitani, Hirofumi Yoshikawa and Tomoyuki Mochida

Chem. Commun., **2020**, 56(46), 6189-6192 DOI: [10.1039/d0cc02786c](https://doi.org/10.1039/d0cc02786c)

光と熱による有機金属系イオン性液体のイオン伝導度と粘弾性の可逆なコントロール

Ru 含有イオン性液体である $[\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_5)\{\text{C}_6\text{H}_3(\text{OC}_6\text{H}_{12}\text{CN})_3\}][\text{N}(\text{SO}_2\text{F})_2]$ および $[\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_5)\{\text{C}_6\text{H}_5(\text{OC}_3\text{H}_6\text{CN})\}][\text{N}(\text{SO}_2\text{F})_2]$ は、UV 照射により、イオン性液体から配位高分子もしくはオリゴマーの液体に変化します。また、熱により可逆に元のイオン性液体に戻ります。本研究では、この構造変化に伴い、イオン伝導度と粘弾性が、光と温度で可逆に変化することを見出しました。このようなイオン性液体の光と熱によるイオン伝導性の制御は初めての報告例であり、Front Cover に採択されました。なお、本研究は、領域内共同研究による成果です。





A02-04 班 後藤 仁志先生が豊橋技術科学大学 情報メディア基盤センター 教授に就任されました

A02-04 班 後藤 仁志先生が 2020 年 4 月 1 日付で豊橋技術科学大学 情報メディア基盤センター 教授に就任いたしました。



A03 班 池田 浩教授が令和 2 年度電気化学会有機電子移動化学学術賞を受賞しました

2020 年 6 月 6 日受賞

A03 班 池田 浩教授が令和 2 年度電気化学会有機電子移動化学学術賞を受賞しました。

(受賞日：2020 年 6 月 6 日 授賞式：2021 年 3 月予定)

<受賞論文タイトル>

「光誘起電子移動反応における逆電子移動過程の機構解明と有機エレクトロニックデバイスへの応用展開」

[公益社団法人 電気化学会有機電子移動化学研究会](#)



2020年度ソフトクリスタル領域会議①（共同研究推進会議）

2020年9月12日（土）に、キャンパスプラザ京都内の会議室と、Cisco Webex meetings による Web 会議システムを併用しながら 2020 年度ソフトクリスタル領域会議①（共同研究推進会議）を実施しました。新型コロナウイルスの感染予防のため、今年度当初よりオンラインを使った会合を実施してまいりましたが、少しずつ活動ができる状況になったことを受け、一部の参加者（16 名）は会場にて会議に参加いたしました。会場では、感染予防対策のため会議室の収容定員よりも人数を削減する必要があると、領域研究者の所属機関によっては出張が許可されないところもあり、領域メンバーの多く（60 名）はオンラインでの参加となりました。

会議では、本領域代表の加藤昌子先生からのご挨拶の後、今年度より参画されている研究者を含め 18 件の研究成果報告が行われました。新型コロナウイルスの影響により研究活動に制約を受けている状況ではありますが、ソフトクリスタル現象を引き起こす新たな有機結晶の発見や、ソフトクリスタル現象の解明につながる新しい構造・物性評価方法の提案、さらにはソフトクリスタルを使ったデバイスの作製と新たな機能創製など、各研究者の専門性を活かしつつ、共同研究の推進によるシナジー効果が表れていることを示す成果報告となりました。質疑応答は会議システムを使った互いに顔が見える形でのディスカッションに加え、適宜チャットも併用しながら、さらなる共同研究の提案を含めて活発に行われました。会場では、参加者は久しぶりに対面での討論を行うことができ、実験結果を確認しあったりしながら、より深いコミュニケーションを図ることができました。加えて、領域代表の加藤昌子先生と領域事務局の石井和之先生から、今後の領域での研究活動の方針や会議等のスケジュールについても連絡があり、領域研究者内で情報を共有することができました。また、本領域の学術調査官をご担当いただいております山根大輔先生と藤田恭子先生にも WEB 経由で本会議にご参加いただきました。両先生からは、本領域研究にて革新的な研究成果が数多く出ており、今後のソフトクリスタル現象の学理構築、応用研究へのさらなる進展が期待されるとの力強いコメントを頂戴いたしました。

最後に、本会議の開催にあたりましては領域代表の加藤先生、領域事務局の石井先生ならびに事務局スタッフの皆様にご尽力いただき、私も会場担当としてお手伝いさせていただきました。改めまして、関係の皆様には厚く御礼申し上げます。

（文責 宮武智弘（龍谷大先端理工・A03 班））

【プログラム】

2020 年度ソフトクリスタル領域会議①（共同研究推進会議）プログラム

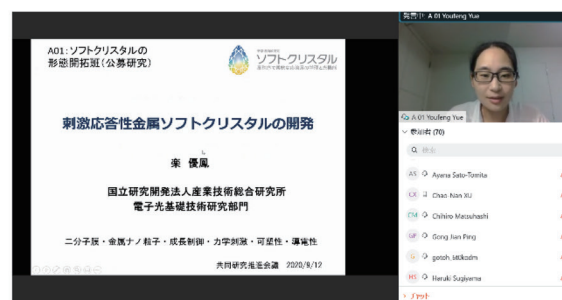
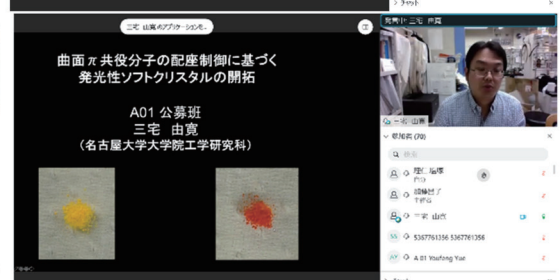
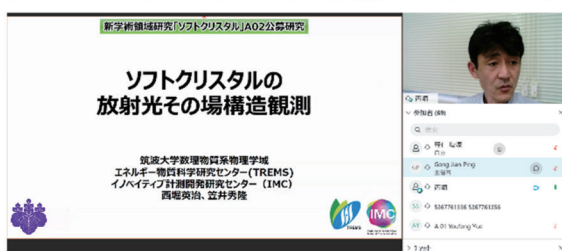
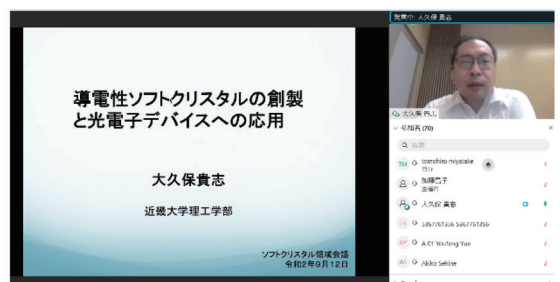
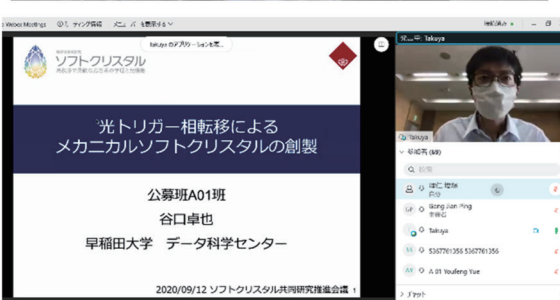
日程：2020 年 9 月 12 日

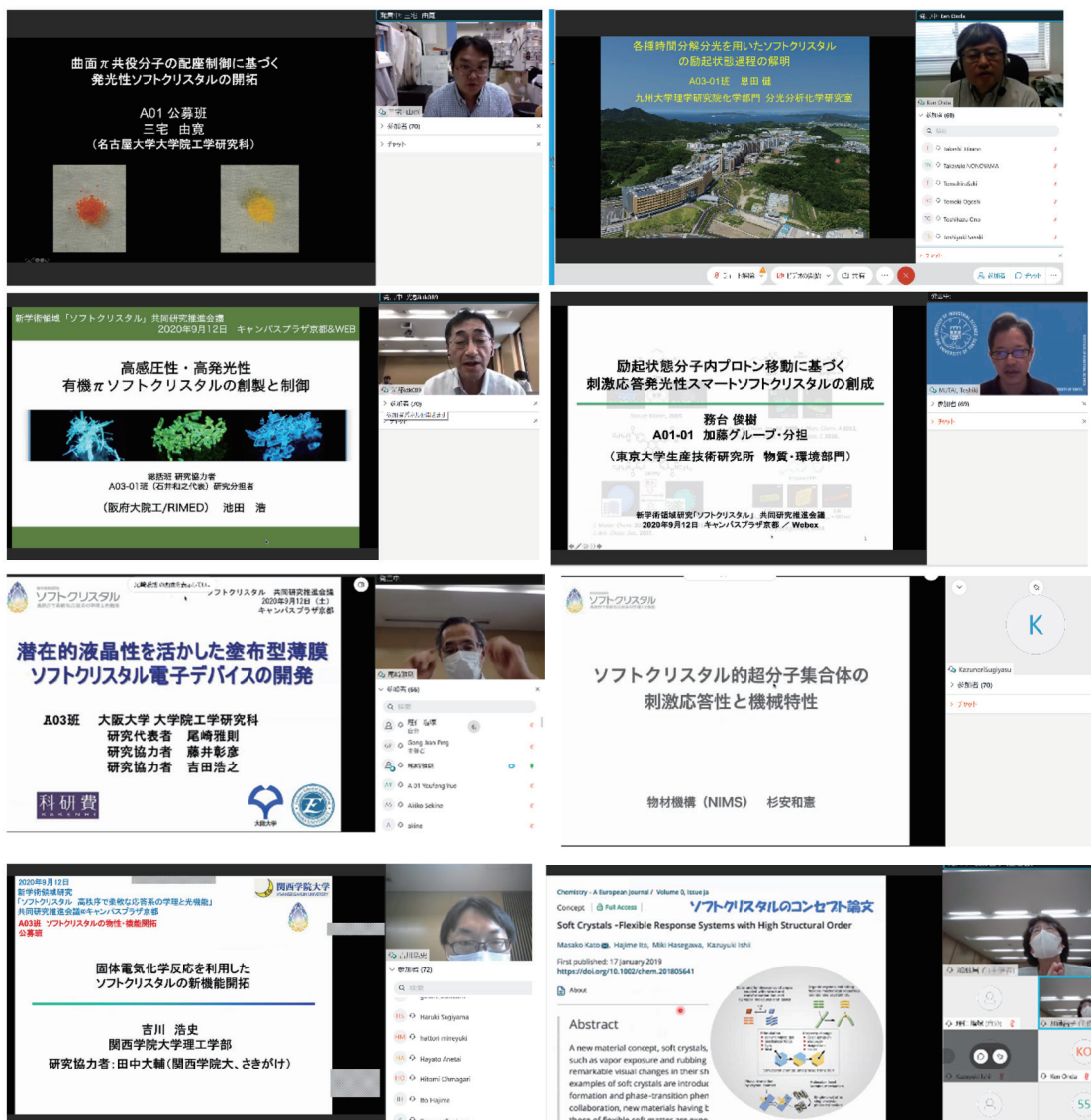
会場：キャンパスプラザ京都 第 4 会議室（Web 会議併用）

9:20 ～ 9:25	開会の挨拶 領域代表 加藤 昌子（北大院理）
9:26 ～ 9:44	A01 班 酒田 陽子（金沢大院理工）
9:45 ～ 10:03	A01 班 松本 有正（奈良女大院自然）



10:04 ~ 10:22	A01 班 谷口 卓也 (早大データ科学センター)
10:23 ~ 10:41	A02 班 西堀 英治 (筑波大数理)
10:41 ~ 10:51	休憩
10:51 ~ 11:09	A02 班 伊藤 傑 (横国大院工)
11:10 ~ 11:28	A02 班 内橋 貴之 (名大院理)
11:29 ~ 11:47	A02 班 鈴木 修一 (阪大院基礎工)
11:48 ~ 12:06	A02 班 小野 利和 (九大院工)
12:06 ~ 13:10	意見交換会 (昼食)
13:10 ~ 13:28	A03 班 尾崎 雅則 (阪大院工)
13:29 ~ 13:47	A03 班 大久保 貴志 (近大理工)
13:48 ~ 14:06	A03 班 吉川 浩史 (関学大理工)
14:07 ~ 14:25	A03 班 池田 浩 (阪府大院工)
14:26 ~ 14:34	A01 班 三宅 由寛 (名大院工)
14:35 ~ 14:53	A01 班 柴 優鳳 (産総研)
14:53 ~ 15:05	休憩
15:05 ~ 15:23	A02 班 杉安 和憲 (物材機構)
15:24 ~ 15:42	A02 班 生越 友樹 (京大院工)
15:43 ~ 16:01	A01 班 務台 俊樹 (東大生研)
16:02 ~ 16:20	A03 班 恩田 健 (九大院理)
16:20 ~ 16:25	閉会・諸連絡





積層した多環芳香族化合物を導入した 青色光励起型ユウロピウム錯体

北川 裕一

北海道大学 WPI-ICReDD & 大学院工学研究院・特任講師
(A03 公募班 研究協力者)



発光ダイオードと蛍光体を組み合わせた材料は、ディスプレイ、照明など現代社会においては必要不可欠となっています。様々な蛍光体が報告されている中、有機・無機ハイブリッド材料である「ユウロピウム錯体」は“色純度の高い”赤色発光を示すという利点を有しています¹⁾。しかし、このユウロピウム錯体が強発光するためには紫外線での励起が必要となり、応用範囲が限られていました。

可視光の照射で強発光するユウロピウム錯体を創成するためには、エネルギードナーとなる有機配位子の設計が重要となります。そこで私は「長寿命な励起三重項状態」と「励起一重項状態と励起三重項状態の小さなエネルギーギャップ」を同時に示す有機配位子が鍵になると考えました。そのアイデアを具現化するため、積層した多環芳香族化合物（コロネン）を配位子に組み込んだユウロピウム錯体（図1）を合成し、これまでの青色光励起における Eu 発光輝度の世界最高値を5倍以上更新する錯体を得ることができました²⁾。こうした配位子のデザインを基に、様々な低エネルギー光駆動型の発光性希土類錯体の創成に現在取り組んでおります。

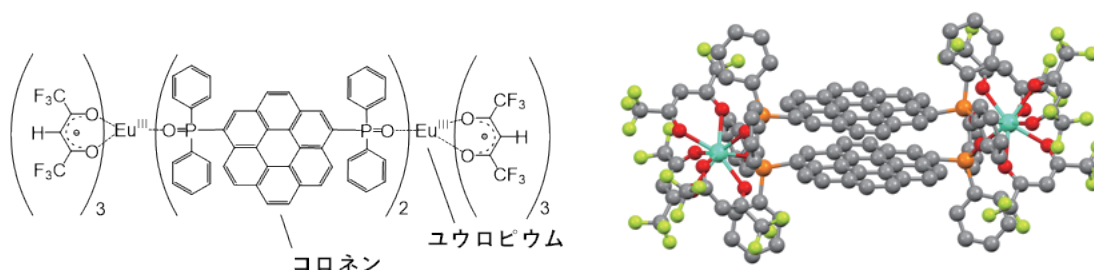


図1. 多環芳香族化合物（コロネン）を導入したユウロピウム錯体の分子構造

1) Y. Hasegawa, Y. Kitagawa, T. Nakanishi et al., *NPG Asia Mater.* **10**, 52-70 (2018)

DOI: [10.1038/s41427-018-0012-y](https://doi.org/10.1038/s41427-018-0012-y)

2) Y. Kitagawa, F. Suzue, T. Nakanishi, K. Fushimi, T. Seki, H. Ito, Y. Hasegawa, *Commun. Chem.* **3**, 3 (2020)

DOI: [10.1038/s42004-019-0251-z](https://doi.org/10.1038/s42004-019-0251-z)

超高速時間分解発光分光を駆使した励起子挙動の追跡

・分子内エネルギー移動ダイナミクスの解明

宮田 潔志

九州大学大学院理学研究院・助教

(A03-01 班 研究協力者)



光機能を理解する上で、励起状態の挙動を直接的に検出できる超高速分光は強力な研究ツールとなります。時間分解発光分光 (TRPL) を用いて、日常的に発光性励起状態の寿命を測定されている方も多いと思いますが、TRPL から引き出せる情報は寿命だけに限りません。例えば、二光子励起を駆使した TRPL (2P-TRPL) では、固体の“内部”に励起状態を生成させるため、表面由来の欠陥の影響を避けた本来の励起状態の寿命を測定することができます^[1]。また、最近は、発光性希土類錯体の励起直後から時々刻々と生じる発光スペクトル変化を詳細に解析することで、今まで見過ごされていた配位子から希土類金属へのエネルギー移動機構を解明することができました^[2]。非線形分光と分子化学の見地から詳細な解析に興味のある方は、是非ご相談いただければと思います。

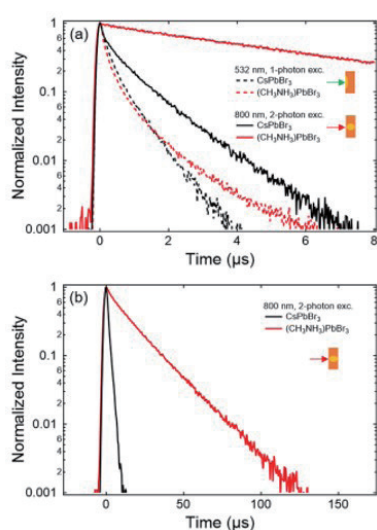


図 1. (a) CsPbBr_3 , $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{PbBr}_3$ の TRPL 時間変化の比較。一光子励起時と二光子励起時で大きく寿命が異なり、一光子励起の実験では表面欠陥の影響を強く受けていることがわかる。(b) 100 マイクロ秒領域の TRPL。A03 班 羽田研との共同研究。

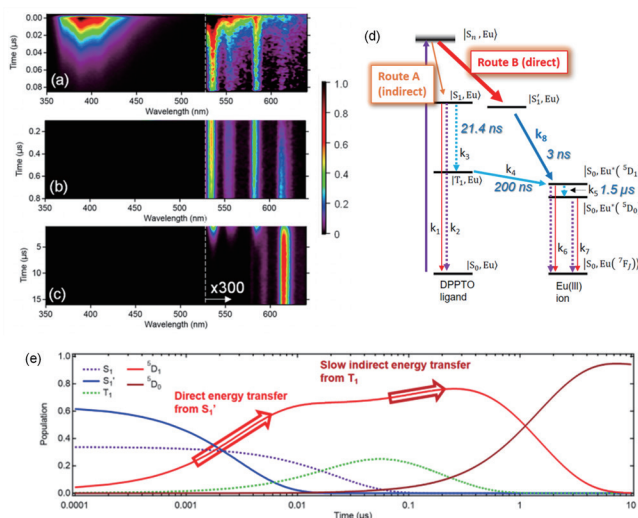


図 2. (a-c) 発光性希土類錯体 $\text{Eu}(\text{hfa})_3(\text{DPPTO})_2$ の TRPL スペクトル。(d) 配位子から希土類金属へのエネルギー移動過程のエネルギーダイアグラム模式図。二種類のエネルギー移動過程が共存していることが分かった。(e) 有限差分法による速度方程式解析により得られた占有数の時間変化。A03 班 長谷川研との共同研究。

[1] S. Miyazaki, K. Miyata*, H. Sakamoto, F. Suzue, Y. Kitagawa, Y. Hasegawa, K. Onda*, *J. Phys. Chem. A* **124** (33), 6601-6606 (2020) DOI: [10.1021/acs.jpca.0c02224](https://doi.org/10.1021/acs.jpca.0c02224)

[2] K. Miyata*, M. Hada, K. Onda, et al., *J. Chem. Phys.* **152** (8), 084704 (2020) DOI: [10.1063/1.5127993](https://doi.org/10.1063/1.5127993)

■ 結晶内化学反応の“観る”化へのアプローチ

松橋 千尋

電気通信大学大学院情報理工学研究科・平野研究室・特任研究員
(A02-02 班 研究協力者)



私たちは、ホタル等の生物発光を中心にルミネッセンス化学の研究を行ってきました。生物発光は、酵素作用で発光基質が化学反応により発光 (= 化学発光) する現象で、化学発光と共に、化学反応を“観る”有用なイメージングツールとして発展しています。同様の観点から、化学発光は結晶内化学反応を“観る”にも有用と考え、ソフトクリスタル化学発光系の構築に挑戦しています。今回は、その成果の一例を紹介したいと思います。

化学発光基質として、化学励起部位のアダマンチリデンアダマンタン-1,2-ジオキセタン (Adox) と蛍光色素を連結した誘導体 **1** を合成しました (図 1)。誘導体には *syn*-, *anti*- の異性体があり、各構造異性体について結晶熱分解化学発光を調査したところ、結晶構造に依存した結晶特有の化学発光特性が顕著に現れました^[1]。*syn*-**1** は化学励起部位と蛍光色素が交互に積層し、化学励起部位から蛍光色素へ効率よくエネルギー移動 (ET) することで蛍光色素由来の強い発光を示しました。*anti*-**1** は化学励起部位同士・蛍光色素同士で密に積層することで、熱分解反応の抑制に働くと共に ET が抑制されることで、ET による発光の割合が少なく、*syn*-**1** と比較して化学発光強度が 1/10 以下、加熱 5 分経過時の熱分解量は 1/8 程度であることが解りました。本成果で結晶内化学反応を化学発光で“観る”有用性を示せたと考えております。現在、本発光系を基に熱物性やエネルギー評価、微細な結晶環境変化の追跡を可能にする系の構築を進めながら、ソフトクリスタル科学の学理深化に貢献できるよう挑戦を続けています。

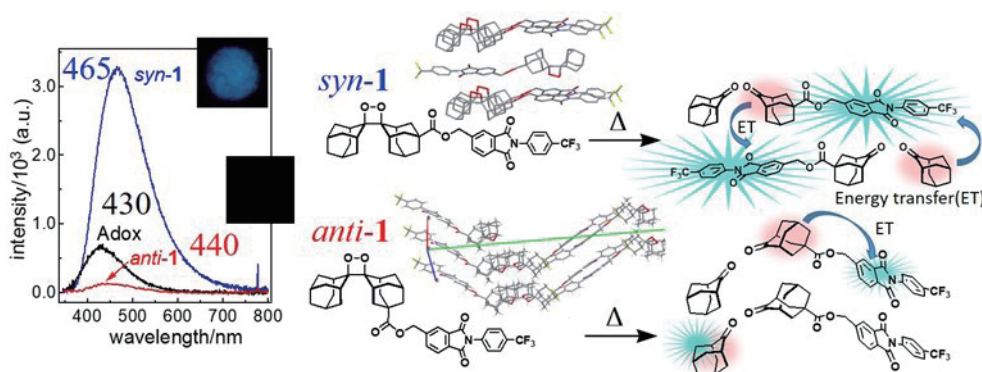


図 1. 結晶状態での化学発光スペクトルおよび、結晶構造を踏まえた化学発光機構

- [1] C. Matsubashi, T. Ueno, H. Uekusa, A. Sato-Tomita, K. Ichianagi, S. Maki, T. Hirano, *Chem. Commun.*, **56**, 3369-3372 (2020) DOI : [10.1039/c9cc10012a](https://doi.org/10.1039/c9cc10012a)

新学術領域「ソフトクリスタル」ニュースレター

第 12 号 令和 2 年 9 月 30 日発行

発行責任者：加藤昌子（北海道大学大学院理学研究院）

編集責任者：石井和之（東京大学生産技術研究所）

<https://www.softcrystal.org/>

Copyright©2020 Soft Crystal. All Rights Reserved.