

FCC 鈴木章先生記念未来創造ラボ 研究成果報告書

(ふりがな) 氏名	(せきともひろ) 関朋宏	所 属 工学研究院・WPI-ICReDD	職 名 助教
研究課題名	光機能制御を指向した新奇フォトニック分子材料の創製		
研究期間	平成 26 年 11 月 1 日 ~ 平成 31 年 4 月 30 日		
研究財源	日本学術振興会若手研究B・ノーステック財団・北海道大学総長経費		
使用スペース	CおよびD		

研究組織

氏名(年齢)	所属	現在の専門	役割分担
関朋宏 (36)	工学研究院	超分子化学、錯体化学	プロジェクトの指揮、金錯体の合成、結晶構造解析
中西貴之 (38)	工学研究院	無機化学、光化学	プロジェクトの指揮、金錯体の光学特性解析、量子ドットの表面修飾と評価

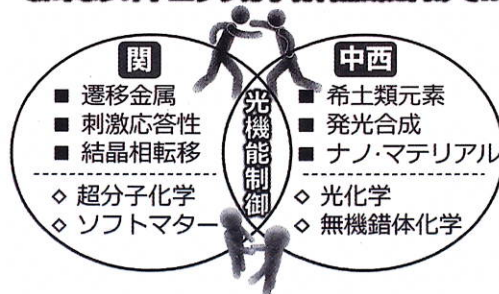
活動計画の概要(研究の背景、意義・価値・構想理由・問題の所在等)

本研究計画は、有機金属化合物のもつ刺激応答特性と無機化合物の特徴を併せ持つ材料から、あらゆる発光特性を創出するものである。これを達成すべく、本プロジェクトでは刺激応答性を持つ発光性遷移金属錯体の研究に精力的に取り組んできた関朋宏と、希土類錯体や無機化合物の光化学の研究にこれまで取り組んできた中西貴之が、共通目的のもと研究を行い目標達成に挑むものである。若手研究者が専用の研究スペースを共有し、分野の垣根を超えて新しい研究テーマを立ち上げ共同研究を行う機会はこれまでほとんどなかった。本プロジェクトを通じ申請者らは、個々の専門研究領域の境界で**自由な発想・創造的な研究を展開し、『応用化学の発展』のため幅広い視野の獲得や研究技術獲得**を目指す。

プロジェクトを指揮し、未開拓の研究目標の達成に取り組むことのできる経験は、次代を担う科学者への成長につながる貴重な体験となる。以上を達成するには、FCC 鈴木章先生記念未来創造ラボを舞台に実験に取り組むことが最適であり、充実し拡張性の高い実験スペースにおいて効率的かつ創造的に実験に取り組む必要がある。これは鈴木章先生の功績により若い研究者に与えられたチャンスであり、これを最大限に活用し新しい研究領域を開拓するだけでなく、**お互いに切磋琢磨し、時には競い共闘して成長することが重要**である。

本申請の研究初期は、応募者：関が中心となり進める金イソシアニド錯体のメカノクロミズム現象を活用しその発光色制御に挑む。メカノクロミズムは機械的刺激を印加することで、相転移によって単一の化合物の固体の発光色が変化する現象である。ここで共同申請者：中西の発光制御技術および固体光化学に基づく材料設計を駆使し、機械的刺激により**自由に発光色を制御できるフルカラーチューニング物質の創製**を狙い、まず研究の流れを作る。それをベースにそれぞれの研究の特徴を最大限に生かした相乗的効果に基づく新しい研究を展開する。

新奇なフォトニック分子材料創成に向けて!!



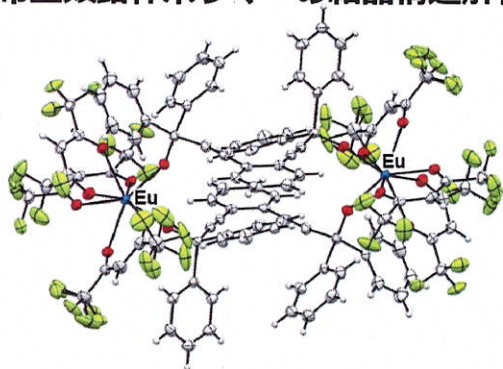
研究活動成果の概要（研究の進捗・研究目的の達成度、問題点等について）

FCC 鈴木章記念未来創造ラボにおいて「光機能制御を指向した新奇フォトニック分子材料の創製」という研究課題名で2015年より研究をスタートした。研究組織代表者は、関助教であり、刺激応答性を持つ発光性遷移金属錯体を専門とする。中西助教も研究組織の一員であり、希土類錯体や無機化合物の光化学を専門とする。上記研究課題に則り、両氏は共同研究を展開し、それぞれの専門領域の境界において共同研究論文を約20例報告した（次ページの研究業績欄を参照）。

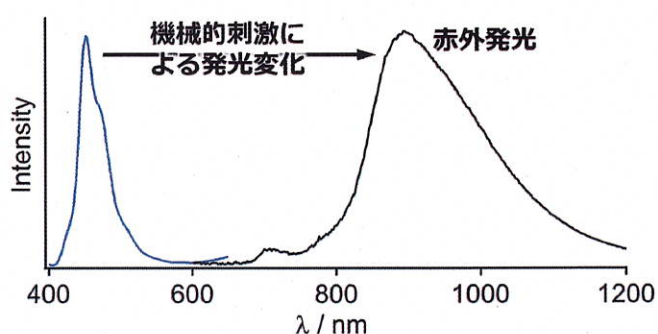
代表的な成果として、中西助教が中心となった「希土類錯体ポリマーの結晶構造解析」が挙げられ、ユーロピウムイオンとアセチルアセトン・ホスフィンオキシドにより配位高分子を作成しこれが発光性のガラス状態となることを明らかにしている。更に、関助教の得意とするX線結晶構造解析の技術を活用し、この希土類錯体ポリマーの構造を高い精度で明らかにした（Y. Hirai, T. Nakanishi, Y. Kitagawa, K. Fushimi, **T. Seki**, H. Ito, H. Fueno, K. Tanaka, T. Satoh, Y. Hasegawa, *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 4364–4370；最近の代表的な成果1）。

また、関助教を中心に「赤外発光特性を示すメカノクロミック金錯体分子の開発」にも成功した。従来のメカノクロミック分子は、機械的刺激によって発光が切り替わる際は、可視光領域内で発光が切り替わっていた。一方で、ここで開発した新規金錯体は、メカノクロミズムを示し更に機械的刺激を与えた後の発光領域が赤外域にシフトすることが明らかとなった。この成果は、メカノクロミック分子の応用範囲を、生体イメージングやセキュリティインクへと切り開く画期的な発見である。光化学を専門とする中西助教と連携し、発光スペクトル・発光寿命・量子収率の測定が行われ、その前例のない発光のメカニズムを明らかにした。（**T. Seki**, N. Tokodai, S. Omagari, T. Nakanishi, Y. Hasegawa, T. Iwasa, T. Taketsugu, H. Ito, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 6514–6517；最近の代表的な成果2）。

■ 最近の代表的な成果1： 希土類錯体ポリマーの結晶構造解析



■ 最近の代表的な成果2： 赤外発光性メカノクロミック分子の開発



研究活動が当該研究センターに寄与・貢献した点など

共通スペースにて、関・中西グループがそれぞれ日常的に実験を行っていたため、多くのディスカッションの機会を得、上記で示したような共同研究に発展した。特に隣接した部屋にエックス線装置を保有していたため、中西グループが合成した希土類錯体配位高分子の構造解析では、関グループとの共同研究のきっかけが多く生まれ、20例に迫る論文を報告することができた。その他にも、熱分析や分光評価に関しても同スペースにて多くの実験を行った。本事業により、我々の研究が進展したことに疑いはなく、事業の継続を強く希望する。

○本研究における研究業績

研究代表者・ 分担者氏名	論文、著書、工業所有権等、招待講演など
いずれも関（下線）と中西（二重下線）の共著論文	<ol style="list-style-type: none"> 1. Y. Hasegawa, Y. Miura, Y. Kitagawa, S. Wada, <u>T. Nakanishi</u>, K. Fushimi, <u>T. Seki</u>, H. Ito, T. Iwasa, T. Taketsugu, M. Gon, Y. Chujo, S. Hattori, M. Karasawa, K. Ishii “Spiral Eu(III) Coordination Polymers with Circularly Polarized Luminescence” <i>Chem. Commun.</i> 2018, <i>54</i>, 10695–10697. 2. K. Yanagisawa, Y. Kitagawa, <u>T. Nakanishi</u>, <u>T. Seki</u>, K. Fushimi, H. Ito, Y. Hasegawa “A Luminescent Dinuclear $\text{Eu}^{\text{III}}/\text{Tb}^{\text{III}}$ Complex with LMCT Band for Single-Molecular Thermosensor” <i>Chem. Eur. J.</i> 2018, <i>24</i>, 1956–1961. 3. Y. Hirai, P. P. F. Rosa, <u>T. Nakanishi</u>, Y. Kitagawa, K. Fushimi, <u>T. Seki</u>, H. Ito, Y. Hasegawa “Structural Modulation of Luminescent Lanthanide Coordination Polymers by Side-Group Alternation” <i>Inorg. Chem.</i> 2018, <i>57</i>, 14653–14659. 4. S. Omagari, <u>T. Nakanishi</u>, Y. Hirai, Y. Kitagawa, <u>T. Seki</u>, K. Fushimi, H. Ito, Y. Hasegawa “Origin of Concentration Quenching in Ytterbium Coordination Polymers: Phonon-Assisted Energy Transfer” <i>Eur. J. Inorg. Chem.</i> 2018, 561–567. 5. P. P. F. da Rosa, <u>T. Nakanishi</u>, Y. Kitagawa, <u>T. Seki</u>, H. Ito, K. Fushimi, Y. Hasegawa “Thermo-Sensitive Luminophores Using Seven-Coordinate Tb^{III} Complexes Based on LLCT Transition” <i>Eur. J. Inorg. Chem.</i> 2018, 2031–2037. 6. M. Yamamoto, <u>T. Nakanishi</u>, Y. Kitagawa, <u>T. Seki</u>, H. Ito, K. Fushimi, Y. Hasegawa “Synthesis and Photophysical Properties of Eu(III) Complexes with Phosphine Oxide ligands Including Metal Ions” <i>Bull. Chem. Soc. Jpn.</i> 2018, <i>91</i>, 6–11. 7. S. Omagari, <u>T. Nakanishi</u>, Y. Kitagawa, <u>T. Seki</u>, K. Fushimi, A. Meijerink, Y. Hasegawa “Spin-orbit Coupling Dependent Energy Transfer in Luminescent Nonanuclear Yb-Gd / Yb-Lu Clusters” <i>J. Lumin.</i> 2018, <i>201</i>, 170–175. 8. <u>T. Seki</u>, N. Tokodai, S. Omagari, <u>T. Nakanishi</u>, Y. Hasegawa, T. Iwasa, T. Taketsugu, H. Ito “Luminescent Mechanochromic 9-Anthryl Gold(I) Isocyanide Complex with an Emission Maximum at 900 nm after Mechanical Stimulation” <i>J. Am. Chem. Soc.</i> 2017, <i>139</i>, 6514–6517. 9. Y. Hirai, <u>T. Nakanishi</u>, Y. Kitagawa, K. Fushimi, <u>T. Seki</u>, H. Ito, Y. Hasegawa “Triboluminescence of Lanthanide Coordination Polymers with Face-to-Face Arranged Substituents” <i>Angew. Chem. Int. Ed.</i> 2017, <i>56</i>, 7171–7175. 10. Y. Hasegawa, S. Tateno, M. Yamamoto, <u>T. Nakanishi</u>, Y. Kitagawa, <u>T. Seki</u>, H. Ito, K. Fushimi “Effective Photo- and Triboluminescent Eu^{III} Coordination Polymers with Rigid Triangular Spacer Ligands” <i>Chem. Eur. J.</i> 2017, <i>23</i>, 2666–2672. 11. K. Yanagisawa, Y. Kitagawa, <u>T. Nakanishi</u>, T. Akama, M. Kobayashi, <u>T. Seki</u>, K. Fushimi, H. Ito, T. Taketsugu, Y. Hasegawa “Enhanced Luminescence of Asymmetrical Seven-Coordinate Eu^{III} Complexes Including LMCT Perturbation” <i>Eur. J. Inorg. Chem.</i> 2017, <i>2017</i>, 3843–3848. 12. Y. Hirai, <u>T. Nakanishi</u>, Y. Kitagawa, K. Fushimi, <u>T. Seki</u>, H. Ito, Y. Hasegawa “Luminescent Eu(III) Coordination Zippers Linked with Thiophene-Based Bridges” <i>Angew. Chem. Int. Ed.</i> 2016, <i>55</i>, 12059–12062. 13. Y. Hirai, <u>T. Nakanishi</u>, Y. Kitagawa, K. Fushimi, <u>T. Seki</u>, H. Ito, H. Fueno, K. Tanaka, T. Satoh, Y. Hasegawa “Luminescent Coordination Glass: Remarkable Morphological Strategy for Assembled Eu(III) Complexes” <i>Inorg. Chem.</i> 2015, <i>54</i>, 4364–4370.