

| | | | |
|------|---------|-------|-------|
| 整理番号 | H - J - | 報告者氏名 | 長谷川美貴 |
|------|---------|-------|-------|

研究課題名 自己組織化したウニ棘の炭酸カルシウムの高度複合構造を活用した配向型希土類高分子の偏光発光機能発現

<代表研究者> 機関名：青山学院大学 職名：教授 氏名：長谷川美貴

<共同研究者> 機関名：桐蔭横浜大学 職名：特任講師 氏名：石井あゆみ (前助教)

機関名：青山学院大学 職名：助手 氏名：尾形周平

機関名： 職名： 氏名：

機関名： 職名： 氏名：

<研究内容・成果等の要約>

本研究は、天然の炭酸カルシウムを媒体としそのメソクリスタル構造体の表面に希土類錯体を界面錯形成させた新しい複合型発光体の開発を目的としている。メソクリスタルには、ウニの棘を用いている。これは、成長方向にカルサイト形炭酸カルシウムのc軸に沿って成長しており、異方性を有したメソクリスタルである。表面に覆われているたんぱく質を除去し、錯体凝集による表面の改質が比較的容易な試料を用意した。

表面に吸着させる材料には、ヘリカルな希土類錯体を基本骨格とし、種々の炭素数のアルキル鎖を用い両親媒性と分子サイズを調整した。また、媒体にすぐに乾燥するアセトニトリルや、錯体が吸着する際に共存するであろうイオン液体を用いた。

ウニ棘へはあらかじめ硝酸ユウロピウムをアニールにより吸着させその後配位子を錯形成・凝集させたプロセスと、錯体の溶液を1段階で吸着させたプロセスで試料を調製した。

得られた物質の表面への吸着の様相と炭酸カルシウムの改質の度合いは、放射光実験施設 SPring-8 による粉末 X 線回折 (ビームライン BL02B2) と、X 線光電子スペクトルを用いた。FT-IR の測定を試みたが、吸着している物質量が極めて少ないため十分なデータは得られない。また、導波路分光測定による配位子の吸着の様相も確認した。この際、貴財団の研究費により購入した導波路分光用グラテラー偏光子を用い、配位子の配向の様相を確認することができた。この偏光子は、導波路分光装置の入射光側に設置し、p 偏光と s 偏光による吸収スペクトルの差分から、特に芳香族化合物の界面における分子の配向角を求めるのに大変有用である。

今回、元となる物質の合成に成功し、国際学術誌に成果を報告することができた。また、この課題に取り組んでいる学生が、5件の学会発表賞を受賞した。

<研究発表 (口頭、ポスター、誌上別) >

学術誌 (すべて査読あり)

- [1] “Soft Crystals -Flexible Response Systems with High Structural Order”, Masako Kato, Hajime Ito, Miki Hasegawa and Kazuyuki Ishii, *Chem. Eur. J.*, **2019**, accepted.
- [2] (Cover article) “Europium amphiphilic naphthalene based complex for the enhancement of linearly polarized luminescence in Langmuir-Blodgett film”, K. Yoshihara, M. Yamanaka, S. Mizushima, S. Kanno, J. Tsuchiyagaito, K. Kondo, T. Kondo, D. Iwasawa, H. Komiyama, A. Saso, S. Kawaguchi, K. Goto, S. Ogata, H. Takahashi, A. Ishii and M. Hasegawa, *New J. Chem.*, **2019**, in press, DOI: 10.1039/C8NJ03976C.
- [3] “Gelation and Luminescence of Lanthanide Hydrogels Formed with Deuterium Oxide”, Y. Zama, K. Yanai, J. Takeshita, A. Ishii, M. Yamanaka, and M. Hasegawa, *RSC Advances*, **2019**, 9, 1949-1955.
- [4] “Multicolor Upconversion Luminescence of Dye-Coordinated Er³⁺ at the interface of Er₂O₃ and CaF₂ nanoparticles”, A. Ishii, Y. Adachi, A. Hasegawa, M. Komaba, S. Ogata, and M. Hasegawa, *Sci. Tech. Adv. Mater.*, **2019**, accepted. DOI: 10.1080/14686996.2018.1558911
- [5] “Phosphorescence Resulting from Interaction between Two Non - equivalent Metals on a Helical π - Conjugated Surface”, M. Akiyama, Y. Tsuchiya, A. Ishii, M. Hasegawa, Y. Kurashige, and K. Nozaki, *Chem. Asian J.*, **2018**, 13, 1847-1976, DOI: 10.1002/asia.201800780.
- [6] (Hot Paper: Cover article) “Slow Magnetic Relaxation in a Palladium–Gadolinium Complex Induced by Electron Density Donation from the Palladium Ion”, D. C. Izuogu, T. Yoshida, H. Zhang, G. Cosquer, K. Katoh, S. Ogata, M. Hasegawa, H. Nojiri, M. Damjanovic, W. Wernsdorfer, T. Uruga, T. Ina, B. K. Breedlove, and M. Yamashita, *Chem. Euro. J.*, **2018**, 24, 9285 – 9294.
- [7] (Back cover art work) “Alkyl chain elongation and acyl group effects in a series of Eu/Tb complexes with hexadentate π -electronic skeletons and their enhanced luminescence in solutions”, S. Ogata, N. Goto, S. Sakurai, A. Ishii, M. Hatanaka, K. Yoshihara, R. Tanabe, K. Kayano, R. Magaribuchi, K. Goto, and M. Hasegawa, *Dalton Trans.*, **2018**, 47, 7135-7143.
- [8] “Making graphene luminescent by adsorption of an amphiphilic europium complex”, Y. Hara, K. Yoshihara, K. Kondo, S. Ogata, T. Watanabe, A. Ishii, M. Hasegawa, S. Koh, *Appl. Phys. Lett.*, **2018**, DOI: 10.1063/1.5016418.
- [9] “The enhanced intramolecular energy transfer and strengthened ff luminescence of a stable helical Eu complex in ionic liquids”, Yuki Hasegawa, A. Ishii, N. Yajima, S. Kawaguchi, K. Sugimoto, and M. Hasegawa, *Molecules*, **2018**, 23, 55, doi:10.3390/molecules23020055 www.mdpi.
- [10] “Sensitive Photodetection with Photomultiplication Effect in an Interfacial Eu^{2+/3+} Complex on a Mesoporous TiO₂ Film”, A. Ishii, T. Sakai, R. Takahashi, S. Ogata, K. Kondo, T. Kondo, D. Iwasawa, S. Mizushima, K. Yoshihara, and M. Hasegawa, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2018**, 10, 5706–5713.
- [11] “Computational study on the luminescence quantum yields of terbium complexes with 2,2'-bipyridine derivative ligands”, M. Hatanaka, A. Ozawa, T. Wakabayashi, K. Morokuma, M. Hasegawa, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2018**, 20, 3328-3333.
- [12] (Cover picture, BJSC Award Article) “Enhanced quantum yield of fluorophores in confined spaces of supermicroporous silica”, S. Ogata, T. Wakayama, H. Watanabe, K. Hayashi, S. Ogata, Y. Oaki, M. Hasegawa, H. Imai, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2018**, 91, 87-91.
- [13] “Water-soluble lanthanide complexes with a helical ligand modified for strong luminescence in a wide pH region”, S. Ogata, T. Shimizu, T. Ishibashi, Y. Ishiyone, M. Hanami, M. Ito, A. Ishii, S. Kawaguchi, K. Sugimoto, M. Hasegawa, *New J. Chem.*, **2017**, 41, 6385-6394.
- [14] “Multiple Magnetic Relaxation Pathways and Dual-Emission Modulated by a Heterometallic Tb-Pt Bonding Environment”, T. Yoshida, D.C. Izougu, D. Iwasawa, S. Ogata, M. Hasegawa, B.K. Breedlove, G. Cosquer, W. Wernsdorfer, M. Yamashita, *Chem. Euro. J.*, **2017**, 23, 10527-10531.
- [15] “Organic Dye adsorption by Amphiphilic Tris-Urea Supramolecular Hydrogel”, J. Takeshita, Y. Hasegawa, K. Yanai, A. Yamamoto, A. Ishii, M. Hasegawa, M. Yamanaka, *Chem. Asian J.*, **2017**, 12, 2029-2032.
- [16] “Solar-Pumping Upconversion of Interfacial Coordination Nanoparticles”, A. Ishii, and M. Hasegawa, *Scientific Reports*, **2017**, 7, 41446.

解説等

- [1] 長谷川美貴*・尾形周平、「光る水溶性希土類元素ブロックの開発」、月刊『化学工業』、**2017**, 68, 864.

国際会議招待講演

- [1] (Invited talk) “New Aspects of the Enhanced f-f Emission in Helicate Complexes”, M. Hasegawa, A. Ishii, S. Ogata, M. W. Hosseini, The 10th International Conference on f-Elements (ICFE10) (Lausanne, Switzerland, 3-8 September 2018)
- [2] (Invited talk) “Make Your Colours in Light”, Miki Hasegawa, Strasbourg-Nagoya-Freiburg University Joint Summer School “Transmission, Light” (Strasbourg, France, 28 August, 2018).
- [3] (Invited talk) “The Helicate Structure in Lanthanide Complexes towards Luminescent Soft Crystals”, Miki Hasegawa, 43th International Conference on Coordination Chemistry 2018 (ICCC2018) (Sendai, Japan, 31 July- 4 August 2018)
- [4] “Sensing profiles of a water-soluble Eu complex with a single helical ligand”, Akira Saso, Shuhei Ogata, Ayumi Ishii, Miki Hasegawa (S09-P21) 43th International Conference on Coordination Chemistry 2018 (ICCC2018) (Sendai, Japan, 31 - July 4 August 2018),
- [5] “Enhanced Intramolecular Energy Transfer in a Strengthened Helical Structure in Europium complexes and their Luminescent Behavior in ionic liquid”, Yudai Inazuka, Yuki Hasegawa, Masafumi Yamaguchi, Hikaru Koike, Munetaka Iwamura, Shuhei Ogata, Ayumi Ishii, Kouichi Nozaki, Miki Hasegawa (S09-P20), 43th International Conference on Coordination Chemistry 2018 (ICCC2018) (Sendai, Japan, 31 July- 4 August 2018).
- [6] “Luminescence properties of Eu and Tb ions in polyvinyl alcohol with organic molecules”, Shun Kobayashi, Shuhei Ogata, Ayumi Ishii, Kouichi Nozaki, Miki Hasegawa (S09-P18), 43th International Conference on Coordination Chemistry 2018 (ICCC2018) (Sendai, Japan, 31 July- 4 August 2018).
- [7] “Luminescence behavior in the solid state of a series of helicate Tb complex”, Ryo Magaribuchi, Asuka Sakoda, Masaaki Iwai, Daichi Iwasawa, Shuhei Ogata, Ayumi Ishii, Kouichi Nozaki, Kenta Goto, Wolfgang Linert, Miki Hasegawa (S09-P22), 43th International Conference on Coordination Chemistry 2018 (ICCC2018) (Sendai, Japan, 31 July- 4 August 2018)
- [8] “Structures and Luminescence Properties of Lanthanide Complex Immobilized on ZnO Nanorods”, Hiroaki Komiya, Moe Waseda, Ayumi Ishii, Miki Hasegawa (S09-P24), 43th International Conference on Coordination Chemistry 2018 (ICCC2018) (Sendai, Japan, 31 July- 4 August 2018)
- [9] “Photoelectric conversion and photoemission properties of an interfacial Eu complex on a TiO₂ film”, ○Riku Takahashi, Ayumi Ishii, Miki Hasegawa (S09-P19), 43th International Conference on Coordination Chemistry 2018 (ICCC2018) (Sendai, Japan, 31 July- 4 August 2018)
- [10] (Invited talk) “Enhanced Luminescence in Lanthanide Complexes with Helical Molecular Structure in Solutions”, Miki Hasegawa, The 10th International Symposium on Nano and Supramolecular Chemistry (ISNSC2018) (Dresden, Germany, 9-12 July 2018)
- [11] (Invited talk) Luminescent Lanthanide Complexes with the Helicate Molecular Structure toward the Soft Crystals”, Miki Hasegawa, The 7th International Mini-symposium on Advanced Coordination Chemistry: Satellite Symposium on Soft Crystals (Strasbourg, France, 5 July 2018)
- [12] 国際会議招待講演, Miki Hasegawa, European Advanced Materials Congress (EAMC- 2017), Stockholm, Sweden.
- [13] 国際会議招待講演, Miki Hasegawa, “The Materials’ Seminar in Linköping University”, 2017年8月17日, Linköping, Sweden.
- [14] 国際会議招待講演, Miki Hasegawa, the 7th International Symposium on Energy (Energy 7), 2017年8月14日, Manchester, UK.
- [15] 国際会議招待講演, Miki Hasegawa, International Workshop on Advanced Display Materials and Devices 2017, 2017年7月26日, Nagoya, Japan.
- [16] 国際会議招待講演, Miki Hasegawa, Phosphor Safari 2017; PS-IWASOM’2017, 2017年7月14日, Gdansk, Poland.

受賞

- [1] 古宮裕章・石井あゆみ・長谷川美貴、「希土類錯体を固定化した ZnO ナノロッドの構造と光学特性」日本化学会秋季事業第8回 CSJ 化学フェスタ、学生ポスター賞、2018年11月18日
- [2] 佐相輝・尾形周平・長谷川美貴、「ヘリカルな水溶性 Eu 錯体と金属イオンの相互作用によるセンシング特性」、日本化学会秋季事業第8回 CSJ 化学フェスタ、学生ポスター賞、2018年11月18日
- [3] 尾形周平・石井あゆみ・長谷川美貴、「Water-soluble lanthanide complexes with a helicate π -skeleton for strong luminescence in a wide pH region」、日本化学会秋季事業第7回 CSJ 化学フェスタ、学生ポスター賞、2017年11月13日
- [4] 菅野修平・石井あゆみ・長谷川美貴、「鎖状成長させたヘリカルな希土類錯体集合体の発光特性」日本化学会秋季事業第7回 CSJ 化学フェスタ、学生ポスター賞、2017年11月13日
- [5] 尾形周平・石井あゆみ・長谷川美貴、「Stabilized lanthanide fluorophore for a wide pH range」、錯体化学会第67回討論会、優秀講演賞、2017年9月29日

<研究の目的、経過、結果、考察（5000 字程度、中間報告は 2000 字程度）>

研究の目的

本研究は、天然から採取した炭酸カルシウム等からなる自己組織化高分子／無機ハイブリッド材料表面の化学組成と精密構造を利用し、自己集合能を分子設計した有機分子光アンテナにより希土類イオンを吸着した会合体を創成し、その配列による発光の偏光発現を目的とする。

発光性材料は、エネルギー・情報機能材料として、極めて重要性が増しており、高効率化や偏光性等の機能発現は、必須の課題である。本研究は、自然界に存在する生体が形成する精緻な構造を有するバイオミネラルの自己組織化を活用することにより、高度な発光機能材料として、高効率発光素子を構築しようとするものである。これにより高度発光機能素子の新たな設計指針も得られると期待される。一般に、発光性分子は一般に「波長（色）」と「輝度（発光効率・強度）」の二次元型機能設計が主体である。 π 電子系化合物をユウロピウムなどの希土類イオンに結合させることで、配位子が光アンテナとして UV 光を効率よく吸収し、その励起エネルギー移動により希土類が励起され緩和過程で特徴的な $f-f$ 遷移による発光を示す。これは本来禁制であるが有機分子との連結により色調（波長）が安定で純度の高い（半値幅の狭い）発光が利点である。申請者は、希土類錯体の発光の設計に、分子集合化による「 $f-f$ 発光の直線偏光」を誘導する仕組みを見出している(*J. Photochem. Photobiol.*, 2007 等)。すなわち、この「直線偏光」の設計が自在にできれば、新規エネルギー変換材料にセキュリティなどの付加価値を含めた高度機能化が実現する。

本研究は、整然と配列した微小空間に両親媒性希土類分子を自己集積させた発光複合体の合成とその偏光発光発現を実現させる。自己集積の場には、天然のウニが形成するトゲのタンパク室を除去して得られる炭酸カルシウムを用いる。このような試みは世界的に見てもなく、きわめてユニークなアプローチである。

経過

前年度は、水溶性および両親媒性の希土類錯体の合成と基礎物性の解析を行い、それらは論文として報告することができた。また、表面改質とその界面錯形成の技術は、光電変換材料としての技術にも応用できることが明らかになった。

表面に吸着させる材料には、ヘリカルな希土類錯体を基本骨格とし、種々の炭素数のアルキル鎖を用い両親媒性と分子サイズを調整した。また、媒体にすぐに乾燥するアセトニトリルや、錯体が吸着する際に共存するであろうイオン液体を用いた。

ウニ棘へはあらかじめ硝酸ユウロピウムをアニールにより吸着させその後配位子を錯形成・凝集させたプロセスと、錯体の溶液を 1 段階で吸着させたプロセスで試料を調製した。

得られた物質の表面への吸着の様相と炭酸カルシウムの改質の度合いは、放射光実験施設 SPring-8 による粉末 X 線回折（ビームライン BL02B2）と、X 線光電子スペクトルを用いた。FT-IR の測定を試みたが、吸着している物質量が極めて少ないため十分なデータは得られない。また、導波路分光測定による配位子の吸着の様相も確認した。この際、貴財団の研究費により購入した導波路分光用グラブテラー偏光子を用い、配位子の配向の様相を確認することができた。この偏光子は、導波路分光装置の入射光側に設置し、 p 偏光と s 偏光による吸収スペクトルの差分から、特に芳香族化合物の界面における分子の配向角を求めるのに大変有用である。以下、本研究を遂行する過程で得られた基礎的な希土類錯体の発

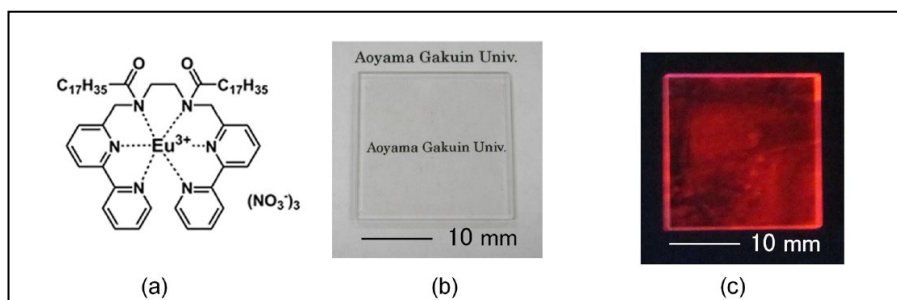


図 1 両親媒性錯体 EuLC18(a)とこの分子を用いたグラフェンの可視化。(b)白色光下のグラフェン、(c) UV 光下のグラフェン。

光スペクトルおよび構造の知見に関し、報告する。

結果

ウニ棘を希土類錯体で被覆させることができた。この際、被覆する分子の構築は主に2種用いた。希土類錯体のコンセプトは、分子が自己会合すること、希土類の光アンテナとして機能する π 電子系を含むこと、溶液中で解離しにくいこと、を加味した分子設計に基づき、まずは両親媒性のヘリカルなユウロピウム錯体を用いた。この際、アルキル鎖をヘリカルな分子に導入した(図1)。この錯体は、固体および溶液中で高い発光量子収率を示す。また、銅錯体を用いてグラフェンの可視化にも成功し、自己会合性と発光能を持ち合わせた材料の構築が可能であることを見出し *Applied Physics Letters* で報告した。さらに研究を進めると、この錯体は、溶液中でコンフォメーションが変わることを見出した。この場合、6座で配位していたヘリカルな構造ではなくなり、アシル基の酸素原子が2座でユウロピウムと錯形成し、配位子とユウロピウムの組成比は2:1となる(図2)。この結果は、種々の発光スペクトルの現象を支持する結果であり、計算科学との融合により証明に成功し、英国王立化学会誌 *Dalton Transaction* で報告するとともに、同誌の *Back cover artwork* に選ばれた。現在、放射光X線による単結晶構造解析に成功し、その成果を論文に投稿するべく執筆中である。単結晶では配位子とユウロピウムの組成比は3:2であった(図2)。

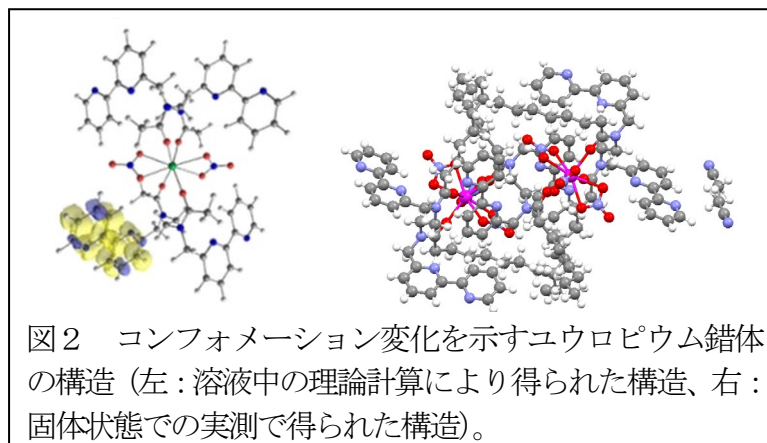


図2 コンフォメーション変化を示すユウロピウム錯体の構造(左:溶液中の理論計算により得られた構造、右:固体状態での実測で得られた構造)。

現在、ユウロピウム錯体を被覆したウニ棘のスペクトル測定が完了した。興味深いことに、ウニ棘に **EuLC18** は吸着し、UV 光下で目視できるほど明るく赤色発光が確認できるが、同じ組成である粉末の炭酸カルシウムに同実験を行っても吸着しない。このことは **EDX** 測定による元素分析からも確認している。**EuLC18** はグラフェンなど疎水性の表面に吸着する。これは溶液中でも固体状態でも親水部位は分子の内側にあり、系の表面は疎水性であるためであるとすると、親水性の表面である炭酸カルシウムには吸着しないことは妥当な結果である。これに対してウニ棘の炭酸カルシウムに吸着した理由は、メソクリスタルの空隙の間隔が **5 nm** 程度であり、表面張力で吸着が始まり自己会合しながら乾燥した結果、発光が確認できるほどの錯体が吸着したためであると推測できる。錯体の吸着量は非常に微量であり、それに対して更にユウロピウムの量は極微量となるため電気特性を測定したところ、絶縁体であった。この系に電極を設置してもイオン伝導あるいはプロトン伝導の変化を測定することは困難であると判断し、今後改善を行っていく。なお、プロトン電導度測定にかかわる実験には、北陸先端大学院大学長尾先生にご助力いただいた。

今後の研究計画

最近、同上の配位子の設計指針から、絶縁体基板上に整然と分子を配列させた系で、希土類錯体の偏光発光スペクトルの発現とその原理を解明することに成功した。光導波路分光を用いると、界面での錯体の傾きまでわかってきた。今後は、この系をウニ棘に適用し、ウニ棘の化学的性質と形状の特異性を利用し、複合材料としての可能性を模索していく予定である。