

令和 4 年 5 月 31 日現在

機関番号：12601

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2019～2021

課題番号：19K05434

研究課題名(和文) 水素結合型歪み環構造に基づく複素環化合物の結晶構造制御と発光機構解析

研究課題名(英文) Control of the crystal structure and analyses of the emission mechanism of heterocyclic compounds based on the distorted conformation of their hydrogen-bonding ring

研究代表者

務台 俊樹 (Mutai, Toshiki)

東京大学・生産技術研究所・助教

研究者番号：80313112

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：集積構造依存型発光(PDL)は、結晶多形どうしの分子間相互作用の違いに起因すると考えられ、本研究では「歪んだ分子内水素結合」を導入してコンホメーションに一定の自由度を与えることで、多形をより取りやすくなることを示した。また、研究の過程で「超弾性発光クロミズム」と呼ばれる非破壊的な可逆的結晶-結晶相転移に基づくメカノクロミック発光現象を見出すとともに、現在まで測定が困難とされている励起状態の結晶構造解析を試み、コンホメーション変化を観察することに成功した。これらの成果は、有機固体発光材料の機構解析と材料開発に向けた重要な知見である。

研究成果の学術的意義や社会的意義

有機固体発光材料は身近な材料であり、多くの場合、発光色など各種物性は合成化学的に分子構造を変えることで制御されている。近年、合成化学によらず有機分子の「集まり方」を変えることで発光特性を制御できる、という研究成果が世界各地から報告されているが、その発光機構の詳細はまだまだ明らかではない。本研究は、機構解明に向けた適切な分子群を提供し、また「超弾性発光クロミズム」という新たな発光制御方法を見出すとともに、励起状態でのX線結晶構造解析という、発光機構の解析に向けた重要な手がかりとなる成果を得ることに成功した。

研究成果の概要(英文)：We have shown that the introduction of "distorted intramolecular hydrogen bond" led to a certain degree of conformational freedom and may have made the polymorphism easier to occur. In the course of our research, we also discovered a mechanochromic luminescence phenomenon based on a nondestructive reversible crystal-crystal phase transition called "superelastochromic luminescence," and attempted crystal structure analysis of excited states, which has been considered difficult to measure until now, and succeeded in observing the conformational change. These achievements are the result of our research on organic solid-state luminescence materials. These results are important findings for mechanistic analysis and material development of organic solid-state light-emitting materials.

研究分野：有機光機能化学

キーワード：固体発光 有機結晶 ESIPT 蛍光材料 超弾性 メカノクロミック発光 結晶多形

1. 研究開始当初の背景

強い固体発光を示す π 電子系化合物の創成は、学術および応用の両面で従前より重要な課題である。それらの発光特性は、主に合成化学プロセスによる分子構造の構造変換すなわち分子の電子状態を変えることによって制御される。しかし固相では分子間相互作用などを介した無輻射失活の寄与が大きく、溶液中で強い発光を示す物質がしばしば消光することから、嵩高い置換基や包摂化、アモルファス化などで発光部位の相互作用を抑制し「発光の低下を防ぐ」という方法論で材料設計がなされてきた。

一方、「溶液中では発光せず固体で発光する」という、従来とは正反対の発光挙動である「凝集誘起発光 (Aggregation-Induced Emission: AIE)」を示す化合物が 2001 年以降 Tang や Park らなどにより報告され、特に最近数年で幅広い展開を見せている。さらに固体中の分子配列に依存して発光特性が変化する「集積構造依存型発光 (Polymorph-Dependent Luminescence: PDL)」(Fig. 1) を示す系が近年注目され、報告例が急速に増加している。申請者は以前より、2,2':6',2''-テルピリジン(tpy)が特定の結晶形でのみ効率よく発光し、結晶-結晶相転移によって固体発光の on-off スイッチングに成功した (*Nat. Mater.* **2005**, *4*, 685) のを始めとし、加圧-加熱による分子集積構造の乱れ-回復プロセスに基づくピレン誘導体の発光色スイッチング(*J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 1520; *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 8347; **2012**, *22*, 20065) など、集積構造依存型発光について先駆的な成果を報告してきた。この系において分子の化学構造は不変であり、合成化学プロセスではなく分子集積構造を制御因子とする固体発光であることから、従来とは異なる新しい有機固体発光物質の実現可能性を示唆している。



Fig. 1 Illustrated image of switching of the polymorph-dependent luminescence (PDL; $h\nu_1$, and $h\nu_2$).

このような固体発光特性を解析するにあたっては、一般に分子内 (分子の電子状態) と分子間 (分子同士の相互作用) の要素に分割して考察し、それに基づき新たな材料設計をおこなうことが一般的である。一方でこれらの因子の関連性の理解は十分ではなく、特に、分子間相互作用の設計は、イオン性相互作用や水素結合など相対的に強い相互作用については一定の方法論が存在するが、分散力のような弱い相互作用を設計することは非常に困難といえる。

2. 研究の目的

分子内水素結合を有する 2'-ヒドロキシフェニルイミダゾ[1,2-a]ピリジン (HPIP, **1**) は、光照射にともなう励起状態分子内プロトン移動 (ESIPT) により双性イオン型励起状態 (**1ex**) となり (Fig. 2)、溶液中でストークスシフトの大きい ($\sim 11000\text{cm}^{-1}$) 弱い ESIPT 蛍光 (量子収率 $\Phi \sim 0.05$) を示す。申請者はこれまでに、HPIP が 2 種類の結晶構造に依存して色の異なる強い固体 ESIPT 発光 (青緑および黄, $\Phi = 0.4-0.5$) を示し、加熱による結晶-結晶相転移で発光スイッチングできること (*Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, *47*, 9522)、また 6-シアノ HPIP が 3 色の ESIPT 発光を示す異なる結晶を形成すること (*CrystEngComm*, **2014**, *16*, 3890; *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 14388) など、HPIP が集積構造依存型発光を解析する良いモデル系であることを示してきた。その過程で、HPIP の 2'-ヒドロキシフェニルを 8-位に移動した誘導体 **8Ph-IP** について、結晶中でねじれコンホメーションを形成し、分子内水素結合を含む歪んだ七員環を有すること、また特徴的な強い ESIPT 発光を示すことを見出した。この結果は、歪み構造の導入が新たな発光特性制御の因子となりうることを示唆してとが考えられ、分子の電子状態とともに弱い分子間相互作用もあわせて制御できる有用な素材になると考えるに至った。

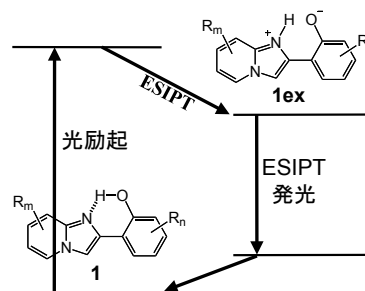


Fig. 2 Excited-state intramolecular proton transfer (ESIPT) process of HPIP (**1**). Upon photoirradiation to the ground-state enol (**1**), excited-state species **1ex** forms via ESIPT.

そこで本研究では、これら電子構造と分子間相互作用という二つの因子に加えて、新たな第三の因子として「制御されたひずみ環構造の導入による立体効果」を提案し、その有用性の確立を第一の目的とする。この因子は、分子内と分子間の効果を併せ持つ因子と捉えることができ、これを確立し積極的に取り入れることで、新しい有機固体発光の創成に繋げることを目指す。

計算化学では、七員環構造の高精度電子状態とその分子集積体に対する発光特性解析を行う。七員環構造は、分子内水素結合を介した疑似的共鳴安定性と、立体歪みの微妙なバランスによって成立していると考えられる。電子相関を考慮した高精度量子化学計算 (MS-CASPT 法, MR-

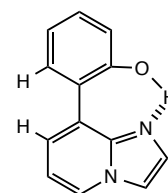


Fig. 3 Molecular structure of **8Ph-IP**.

MP法)を用いて、歪んだ七員環構造に由来する特異的な発光特性を定量的に解析する。また、分子集積体のような大規模系に対して高精度量子化学計算の直接適用は困難であるため、高速性と定量性のバランスが良い電子状態計算手法を工夫する。すなわち、量子化学と古典力学を組み合わせた手法(QM/MM法)や、分子単位でフラグメント分割して並列高速化を図る手法(FMO法)を使用する。励起状態に対しては、時間依存密度汎関数法と組み合わせたFMO法(FMO-TDDFT法)を適用することで、分子集積構造と発光特性との関連性を高い精度で明らかにできると考えている。

本研究は、**8Ph-IP**を先導構造とする水素結合を含む七員環構造を形成し得る分子群について、結晶中で実際七員環を形成するかを確認し、発光特性と七員環構造との関連性を明らかにすることを第一の目的とする。さらにX線結晶構造解析と光物性測定、計算化学により集積構造依存型発光とそれに関わる励起状態について、分子内についてはひずみコンホメーションと電子状態との関連性を評価し、分子間については隣接分子やクラスター領域の効果を加味して解析、理解し、「制御されたひずみ環構造の導入」という考え方の妥当性を評価する。以上の成果に基づき、七員環構造に特異的な光機能を有する有機物質の開発を目指す。

3. 研究の方法

本研究は、次の三つの方針にしたがって遂行した。

(1) **8Ph-IP**を先導構造とする誘導体合成、結晶作成と構造解析および発光測定

予備的知見をもとに種々の置換基を導入した**8Ph-IP**誘導体を合成する。さらにヒドロキシフェニル部位を五員環(チオフェンなど)や縮環(ナフタレンなど)に置き換えた類似体も合成し、結晶多形を示すものを収集する。

(2) 「**固体ESIPT発光特性と分子集積構造との関連づけと理解**」

上記の検討で見出された集積構造依存型発光について、構造解析や各種分光法を利用し、歪み七員環構造と分子集積構造、固体発光特性との関連性について知見を集積する。高精度の計算化学シミュレーションも駆使し、固体発光特性が変化する要因を検討する。

(3) 「**外部刺激による分子集積構造制御を用いた固体発光材料の検討**」

上記の解析を通じて得られた知見をもとに、分子集積構造制御を可能とするさまざまな分子設計をおこない、熱や圧力、溶媒などの外部刺激に誘起される結晶相転移に対する発光応答性も明らかにし、発光制御可能な新しい有機固体発光材料への展開を目指す。

4. 研究成果

(1) 七員環構造を有する新規ESIPT発光性分子の開発

HIPIPは分子内水素結合を含む六員環を有し、結晶中で二つの芳香環がつくる二面角は最大で 6° 程度とほぼ平面である。一方、**8Ph-IP**は7-Hと6'-Hとの立体障害によりねじれ構造を取り、分子内水素結合を含む歪んだ七員環を形成し、二面角は約 45° である。また、立体障害の小さい**8HTIP**の二面角は約 3.3° とほぼ平面で、一方、6'-フルオロ体**8FHPIP**の二面角は約 58° と**8HTIP**よりも大きく、分子内ではなく分子間で水素結合を形成していた。(Fig. 4)

そこで、分子内水素結合を保持しながらコンホメーションの自由度を与える分子設計として、直接的な立体障害がないと考えられるヒドロキシフェニル部位のオルト位(3'-または5'-位)に種々の置換基を導入した。その結果、メチル、クロロ、プロモ体等、すべての誘導体で分子内水素結合を結晶中で形成することを確認した。二面角は**8Ph-IP**とほぼ同じであった。また、PDLを示すものも発見された。とくに、ヒドロキシフェニルをナフトールで置き換えた一連の化合物は、結晶構造や発光特性、PDLの有無など興味深い挙動を示した。

さらに、これらの化合物について、結晶多形依存性発光の測定と量子化学計算による解釈を網羅的におこなった。その結果、ひずみ環構造を持つことに起因する適度な柔軟性が結晶多形の形成に寄与していることが示唆され、また発光特性とひずみ構造の関連性についても計算による定性的な解釈ができた。特にナフトール体については、置換位置によってPDLを示す誘導体と示さない誘導体を確認され、材料の観点からも興味深い成果が得られた。

分子内水素結合を含むひずみ七員環構造を有するイミダゾピリジン誘導体の発光機構について高精度分子軌道計算により解析した。水素結合様式が分子内と分子間では発光メカニズムに明確な差異があること、七員環型分子内水素結合を形成した場合は、励起状態プロトン移動(ESIPT)のかかわる発光プロセスであることが明らかとなり、実験事実を理論的に説明できた。

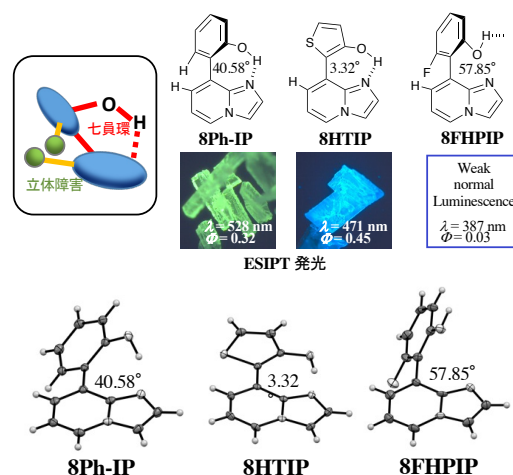


Fig. 4 Molecular structure, solid-state luminescence, and ORTEP drawings of **8Ph-IP**, **8HTIP**, and **8FHPIP**.

(2) 超弾性発光クロミズム

固体への機械的な外部刺激（押す、砕く、潰すなど）で物質の発光色が変化するメカノクロミック発光は、一般に構成分子の化学構造変化を伴わず、また容易に観測可能であるが、一般に分子性有機結晶は硬くて脆いことから、機械的刺激によって容易に破砕され、粉体となる。一方、応力を加えても壊れることなく柔軟に変形し、除荷後に自発的に元の形に戻る分子性有機結晶も知られている。そのひとつが弾性結晶 (elastic crystal) で、もうひとつが「超弾性結晶 (superelastic crystal)」である。超弾性とは、応力負荷によって誘起された結晶相転移あるいはドメインの配向変化を介して結晶が変形し、除荷後、自発的な逆相転移により元の形状に戻る固体物性をいう。金属材料では1930年代に見出され、身近な実用例として形状記憶合金が知られるが、最近まで特殊な合金でのみ発現する特異な物理現象と考えられていた。2014年に、横浜市大・高見澤らのグループが超弾性を示す分子性有機結晶を初めて報告し、これ以降、他の有機化合物や錯体について超弾性の報告が相次いでいる。

我々は、7-クロロ HPIP (7Cl) の単結晶で超弾性発光クロミズムの発現を確認した。7Cl は、黄緑色 (7Cl-YG; $\lambda_{em} = 525 \text{ nm}$) および黄橙色 (7Cl-YO; $\lambda_{em} = 568 \text{ nm}$) の ESIPT 発光を示す結晶を形成する (Fig. 5)。Fig. 6(a) の顕微鏡写真に示すように、結晶 7Cl-YG (α_{YG} 相; 長さ約 0.4 mm) の左端を接着剤で固定し、紫外光照射下、右端を上方から金属ジグで押し下げた (白矢印)。その結果、結晶の中央部が屈曲し、橙色発光を示す新たな結晶相 β が生じた。結晶相 β は明確な境界を示しながら徐々に増大した。一方、圧力を除くと β 相は縮小、消滅し、自発的に始めの結晶 7Cl-YG を回復した。

X 線結晶構造解析から、応力負荷で生じた β 相は結晶 7Cl-YO と一致し β_{YO} 相に相当することが明らかとなった。この結果は、応力下で結晶が壊れることなく α_{YG} 相と β_{YO} 相が共存し、かつその比率が連続的に変化することを示している。すなわち、二つの発光色の比を任意に制御可能であることを示し、メカノクロミック発光材料の新たな展開可能性を示唆する結果といえる。

Fig. 6(b) に α_{YG} 相と β_{YO} 相の面指数をまとめた。結晶相界面の面指数は $(120)_{YG} // (120)_{YO}$ (または $(120)_{YG} // (120)_{YO}$) であり、想定される二通りの界面付近の分子パッキングを Fig. 6(c,d) に示した。曲げ角度の顕微鏡による実測値 (42°) は計算値 (42.1°) とよく一致した。図中の両矢印曲線で示すように、 α_{YG} 相と β_{YO} 相間を転移する際、7Cl 分子は 68° (Fig. 6(c)) または 16° と 61° (Fig. 6(d)) 回転すると考えることができる。Fig. 5(b,c) に示す c 軸方向から見た分子パッキングと対応させると、herringbone 配列がいわば“開閉する”という見方もできる。

これら一連の結晶形状変化と結晶相転移、そして戻り過程で観測された応力-ひずみ曲線を Fig. 7 に示す。まず、初期状態から 1.5 MPa 付近までの変形は小さく、応力 $\sigma_f = 1.527 \text{ MPa}$ で応力がほぼ一定の条件で変形が大きく進行した。除荷後の戻り過程も応力の変化は小さく、 $\sigma_f = 0.627 \text{ MPa}$ で初期の形状を回復した。

一般に超弾性変形は、通常の弾性変形と比較して変形度合いが大きく、またフックの法則には従わない。Fig. 7 で見られた応力-ひずみ曲線は超弾性変形に特有の形状であり、これまでの結果と合わせて、結晶 7Cl-YG の変形とそれともなう結晶相転移と発光変化は、超弾性発光クロミズムによるものと確認された。

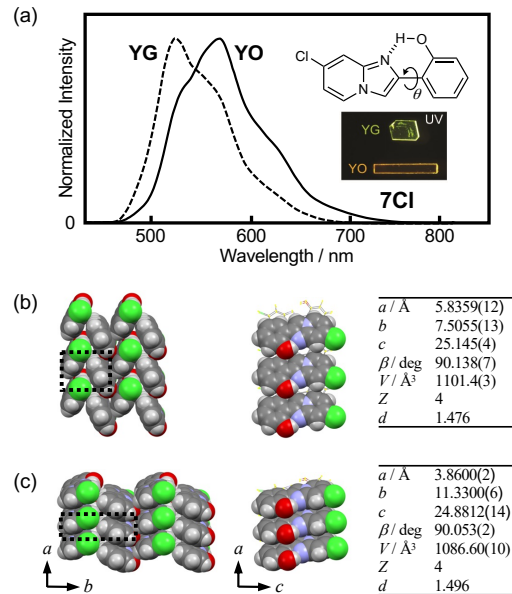


Fig. 5 (a) Chemical structure of 7Cl and luminescence spectra of polymorphic crystals (7Cl-YG and 7Cl-YO). Crystal structure of 7Cl-YG (b) and 7Cl-YO (c).

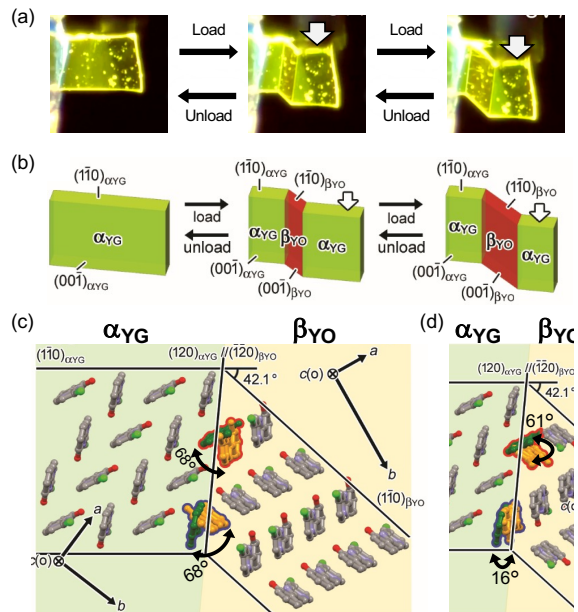


Fig. 6 Superelastochromic luminescence of 7Cl. (a) Microscopic images of crystal (α_{YG}) being stress loaded/unloaded under UV light. (b) Illustration of crystalline phase changes during loading/unloading stress. (c) Plausible models of molecular arrangement at the boundary of α_{YG} and β_{YO} phases.

以上、**7CI** の結晶が超弾性を示すことと、これに基づいて可逆的に発光色が変化する「超弾性発光クロミズム」について述べた。本系は単一の機械的刺激によって、超弾性という非破壊的に誘起される結晶相転移を利用し、結晶多形依存型発光を組み合わせることで固体発光を制御するところに大きな特徴があり、さらに連続的な結晶-結晶間の相変化を介して二色発光の存在比を実時間で任意に制御可能である点に新規性があると考えている。一方で、現時点では超弾性発光クロミズムを示す有機結晶材料の報告例がほとんどないことから、実施例の探索が重要課題である。さらに、詳細な機構解析を進めるとともに、分子設計に繋がる足がかりを得たいと考えている。また、明確な結晶界面を示しながら発光色が変化するという分子情報に基づく発光挙動に注目し、微小な圧力や変位の検出など、新たな機械的センシングへの展開可能性を探っていく。

(横浜市立大学・高見澤聡教授、同・佐々木俊之助教との共同研究の成果)

(3) 6-シアノ HPIP の発光機構解析

HPIP の 6-シアノ体 (**6-CN**) には黄色、橙色、赤色の PDL を示す三種類の結晶多形 (**6-CN (Y)**, **6-CN (O)** および **6-CN (R)**) が存在し、フェムト秒過渡吸収分光法による励起状態解析の結果、結晶中では ESIPT の後にヘテロエキシマーを形成し発光することをこれまでに報告している (Fig. 8a)。一方、**6-CN** の基底状態の構造は通常単結晶 X 線構造解析により明らかになっているものの、励起状態の構造について、詳細は実験的には明らかになっていない。

そこで、高繰り返し化した時間分解結晶構造解析法による **6-CN** の光励起構造の観測を行った。結晶は、黄色発光を示す **6-CN (Y)** を用いた。測定周波数は、レーザー照射による結晶の温度上昇の影響を抑制するために X 線の繰り返し周波数 794 kHz の 1/4 分周である 199 kHz (測定間隔: 5.04 μ s) に設定した。検出器の計測周波数も 199 kHz に設定し、ポンプ-プローブ時間分解結晶構造解析法による **6-CN (Y)** の励起構造の解析を行った。Fig. 8b に結晶内における **6-CN** 分子の励起後 (150 ps) の F_0 (観測された構造因子) と励起前の F_0 の差フーリエマップを示す。電子密度の減った部分が赤色、増えた部分が緑色である。これより **6-CN (Y)** について、光励起状態において赤色から緑色の方向へ原子位置の変位が観測されたと解釈することができ、**6-CN** 分子が光励起によりわずかに湾曲している様子がうかがえた。この成果は、これまで困難とされてきた励起状態構造の直接観測に道を開く成果であるとともに、PDL の機構解析においても、励起状態の関与をより直接的に考察できる可能性を示した重要な成果である。

(自治医科大学・佐藤文菜講師らとの共同研究)

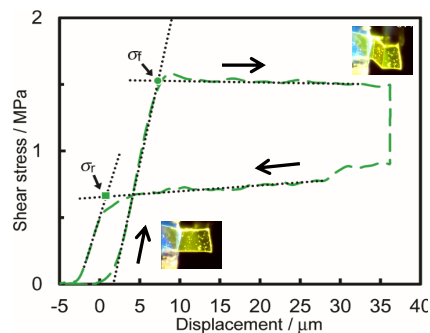


Fig. 7 Stress-displacement curve of crystal (α_{YG}) at room temperature.

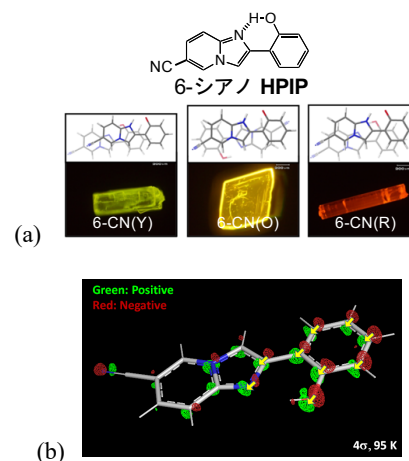


Fig. 8 (a) PDL of crystalline **6-CN**. (b) Difference Fourier map of **6-CN** molecule at 150 ps against the non-laser irradiated state.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計10件（うち査読付論文 8件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Mutai Toshiki, Takamizawa Satoshi	4. 巻 51
2. 論文標題 Organic soft crystals exhibiting spontaneously reversible mechano-responsive luminescence	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews	6. 最初と最後の頁 100479 ~ 100479
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jphotochemrev.2021.100479	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 SATO-TOMITA Ayana, UMEMA Yasufumi, ICHIYANAGI Kouhei, FUKAYA Ryo, HIKTA Masahide, MATSUGAKI Naohiro, MUTAI Toshiki	4. 巻 63
2. 論文標題 Time-Resolved X-ray Crystallography Using Synchrotron Radiation	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Nihon Kessho Gakkaishi	6. 最初と最後の頁 24 ~ 30
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.5940/jcrsj.63.24	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 務台俊樹	4. 巻 53
2. 論文標題 分子性有機結晶の超弾性発光クロミズム	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 光化学	6. 最初と最後の頁 29 ~ 32
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Shigemitsu Yasuhiro, Muramatsu Tatsuya, Mutai Toshiki	4. 巻 409
2. 論文標題 Computational Investigation on ESIPT-driven Luminescence of Imidazo[1,2-a]pyridine Derivatives Regulated by Inter/Intramolecular Hydrogen bonding	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry	6. 最初と最後の頁 113140 ~ 113140
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jphotochem.2021.113140	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Jin Yu, Akagawa Kengo, Mutai Toshiki, Yoshikawa Isao, Kudo Kazuaki	4. 巻 -
2. 論文標題 Synthesis, characterization of calix[5]azulene and its complexation with pyridinium salts	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Tetrahedron	6. 最初と最後の頁 132146 ~ 132146
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.tet.2021.132146	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Mutai Toshiki, Sasaki Toshiyuki, Sakamoto Shunichi, Yoshikawa Isao, Houjou Hirohiko, Takamizawa Satoshi	4. 巻 11
2. 論文標題 A superelastochromic crystal	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Nature Communications	6. 最初と最後の頁 1824
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41467-020-15663-5	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Kono Luna, Nakagawa Yuma, Fujimoto Ayako, Nishimura Ryo, Hattori Yohei, Mutai Toshiki, Yasuda Nobuhiro, Koizumi Kenichi, Yokojima Satoshi, Nakamura Shinichiro, Uchida Kingo	4. 巻 15
2. 論文標題 Aggregation-induced emission effect on turn-off fluorescent switching of a photochromic diarylethene	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Beilstein Journal of Organic Chemistry	6. 最初と最後の頁 2204 ~ 2212
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3762/bjoc.15.217	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Suzuki Yoshikazu, Kato Taku, Huang Hongyi, Yoshikawa Isao, Mutai Toshiki, Houjou Hirohiko	4. 巻 385
2. 論文標題 Photochromism of salicylideneanilines bearing super bulky substituents: Single-crystal UV-vis spectroscopic examination of bleaching under variable temperature and visible-light irradiation	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry	6. 最初と最後の頁 112096 ~ 112105
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jphotochem.2019.112096	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Misawa Rena, Matsuhashi Chihiro, Yamaji Minoru, Mutai Toshiki, Yoshikawa Isao, Houjou Hirohiko, Noguchi Keiichi, Maki Shojiro, Hirano Takashi	4. 巻 60
2. 論文標題 Halogen-substituent effect on the spectroscopic properties of 2-phenyl-6-dimethylaminobenzothiazoles	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Tetrahedron Letters	6. 最初と最後の頁 1702 ~ 1705
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.tetlet.2019.05.052	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Miyazaki Hidetoshi, Mimiru Yu, Makinose Yuki, Tsuji Takeshi, Yamada Hirotooshi, Mutai Toshiki	4. 巻 60
2. 論文標題 Improvement of the Cycle Property of Binder-Free LiCoO ₂ Positive Electrode Film Deposited via the Pulsed Electrophoretic Deposition	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 MATERIALS TRANSACTIONS	6. 最初と最後の頁 2576 ~ 2579
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2320/matertrans.MT-M2019112	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計9件 (うち招待講演 2件 / うち国際学会 1件)

1. 発表者名 務台 俊樹, 佐々木 俊之, 坂元 駿一, 吉川 功, 北條 博彦, 高見澤 聡
2. 発表標題 有機結晶の超弾性発光クロミズム
3. 学会等名 2020光化学討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 伊藤 傑, 永井 彩香, 池谷 美菜子, 眞下 峻希, 関 朋宏, 伊藤 肇, 相良 剛光, 務台 俊樹, 大山 陽介, 中野 健
2. 発表標題 メカノクロミック発光性結晶材料に対する定量的な機械刺激応答性解析
3. 学会等名 2020光化学討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 務台俊樹
2. 発表標題 結晶の集積構造変化(メカノクロミックの関与)について
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会(招待講演)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Toshiki Mutai
2. 発表標題 Development of Polymorph-Dependent Luminescent Crystals Based on the Excited-State Intramolecular Proton Transfer
3. 学会等名 The 2nd International Symposium on Soft Crystals (2ndISSC)(招待講演)(国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Minako Ikeya, Takaki Mashimo, Tomohiro Seki, Hajime Ito, Yoshimitsu Sagara, Toshiki Mutai, Yousuke Ooyama, Ken Nakano
2. 発表標題 1. Quantitative analysis of mechanical stimuli-responsiveness for mechanochromic luminophores
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 鈴木 陸人, 務台 俊樹, 真崎 康博
2. 発表標題 七員環型分子内水素結合を有するESIPT発光分子の固体発光と置換基効果
3. 学会等名 第13回有機 電子系シンポジウム
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 務台 俊樹, 鈴木 陸人, 吉川 功, 北條 博彦, 工藤 一秋
2. 発表標題 七員環型分子内水素結合を有する縮環イミダゾールの結晶構造と発光特性
3. 学会等名 第28回有機結晶シンポジウム
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 務台 俊樹, 鈴木 陸人, 吉川 功, 北條 博彦, 工藤 一秋
2. 発表標題 七員環型分子内水素結合を有する縮環イミダゾールの結晶構造とESIPT発光特性
3. 学会等名 2019光化学討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 鈴木 陸人, 務台 俊樹, 真崎 康博
2. 発表標題 七員環型分子内水素結合を有するイミダゾピリジン誘導体の酸・塩基条件における光学特性
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 Ed. by Masami Sakamoto and Hidehiro Uekusa	4. 発行年 2020年
2. 出版社 Springer Nature Singapore Pte Ltd.	5. 総ページ数 538
3. 書名 Advances in Organic Crystal Chemistry, Comprehensive Reviews 2020	

〔産業財産権〕

〔その他〕

有機超弾性結晶の発光クロミズム ～小さな力で分子配列を変換し発光色の可逆制御を有機結晶で実現～
<https://www.iis.u-tokyo.ac.jp/ja/news/3285/>

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分 担 者	重光 保博 (Shigemitsu Yasuhiro) (50432969)	長崎大学・工学研究科・教授 (17301)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------