

令和 6 年 4 月 30 日現在

機関番号：10101

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2020～2023

課題番号：20H02748

研究課題名(和文) 力学的な刺激により励起反応を誘起できる希土類錯体の構築

研究課題名(英文) Construction of lanthanide complexes inducing excited reaction by external force

研究代表者

北川 裕一 (Kitagawa, Yuichi)

北海道大学・工学研究院・准教授

研究者番号：90740093

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,600,000円

研究成果の概要(和文)：物質に力学的な力を加えたときにその物質が励起状態を形成し、発光する現象のことをトリボルミネッセンスという。申請者は希土類錯体を基盤としたトリボルミネッセンスの研究を行っており、近年「力学的な刺激で効率的に励起状態を形成する錯体設計」を明らかにしている。本研究ではこの配位子設計に基づき、力学的な刺激で形成する励起状態を利用して「化学反応」を起こせる新しい錯体材料を検討した。具体的には積層したアントラセン骨格を導入した二核ユウロピウムおよびガドリニウム錯体を合成した。合成した希土類錯体のトリボ励起反応を検討したところ、それぞれアントラセンの酸化反応、二量化反応が起こることが確認された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

人類の暮らしを豊かにするための革新的な化学反応技術が求められている。化学反応を起こすためには、外部から物質へのエネルギー注入が重要となる。そのエネルギー源として熱が主に用いられてきた。また光も反応駆動力となることも知られている。光を物質に照射するとエネルギーが高い励起状態が形成し、その励起状態を介して化学反応が進行していく。この高いエネルギーを利用することで熱エネルギーでは達成できない物質変換が達成されている。一方、摩擦刺激をトリガーとした励起状態形成に基づく発光現象が古くから研究されている。この摩擦刺激励起をトリガーとした合成法の研究は新しい錯体材料構築の観点から学術的に高い意義がある。

研究成果の概要(英文)：Tribo-luminescence is a unique phenomenon in crystalline compounds, wherein tribo-energy is converted to light energy. Recently, the lanthanide complex design with strong tribo-luminescence were revealed. In this study, the tribo-excited chemical reactions have been studied using the lanthanide complex based on the design with strong tribo-luminescence. The trivalent europium (Eu(III)) and gadolinium (Gd(III)) complexes with stacked anthracene framework were prepared for the demonstration of the tribo-excited chemical reactions. The tribo-stimulus induced oxidation reaction and dimerization of Eu(III) and Gd(III) complexes, respectively. Thus, I also successfully demonstrated the lanthanide ion dependent reactivity of tribo-excited chemical reaction.

研究分野：光化学

キーワード：希土類錯体 アントラセン 多環芳香族 ユウロピウム ガドリニウム

1. 研究開始当初の背景

現代において人類の暮らしを豊かにするための革新的な化学反応技術が求められている。化学反応を起こすためには、外部から物質へのエネルギー注入が重要となる。そのエネルギー源として“熱”が主に用いられてきた(図 1a)。一方、“光”も反応駆動力となることが知られている。光を物質に照射するとエネルギーが高い励起状態が形成し、その励起状態を介して化学反応が進行していく(図 1b)。この高い励起状態エネルギーを利用することで熱エネルギーでは達成できない物質変換が達成されてきている。一方、摩擦刺激をトリガーとして励起状態が形成し、発光する現象(トリボルミネッセンス)が古くから研究されている(*Chem.* 2018, 4, 943)。近年、この刺激により X 線領域に対応した高いエネルギーが生じることも報告されている(*Nature* 2008, 455, 1089)。この大きなエネルギーを生み出す摩擦刺激で光では合成できない物質の創成を実証することで、光化学、有機合成化学、エネルギー変換化学の分野に大きなインパクトを与えることができる。

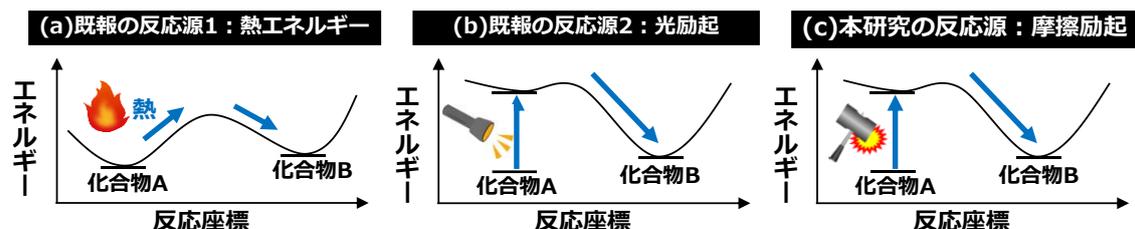


図 1 (a) 熱エネルギーによる反応、(b) 光励起による反応、(c) 摩擦励起による反応

2. 研究の目的

物質に力学的な力(摩擦)を加えたときにその物質が励起状態を形成し、発光する現象のことをトリボルミネッセンスという(*Acc. Chem. Res.* 1978, 11, 289)。申請者は希土類錯体を基盤としたトリボルミネッセンスの研究を行っており、摩擦刺激による励起状態形成に基づき強く発光する錯体設計を見出している(図 2a、*Chem. Eur. J.* 2017, 23, 2666; *Inorg. Chem.* 2018, 57, 14653)。本研究ではこの配位子設計に基づき、摩擦刺激で形成する励起状態を利用して「化学反応」を起こせる新しい錯体材料を創成する(図 2b)。

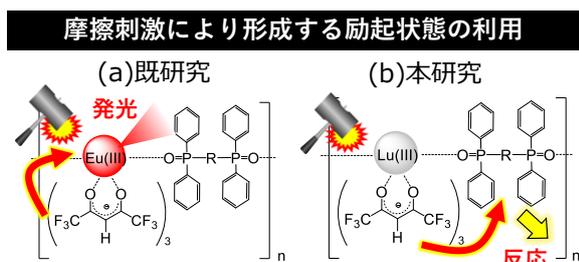


図 2 (a) 既研究、(b) 本研究

3. 研究の方法

アントラセン骨格を利用した摩擦励起反応(*Chem. Eur. J.* 28, e202104401 (2022))に関する錯体合成

① 1,5-bis(diphenylphosphoryl)anthracene (bpa) の合成

1,5-dibromoanthracene (1 g, 3 mmol)、Potassium acetate (700 mg, 7 mmol)、及び Palladium(II) acetate (約 3 mg) を DMA (30 ml) に加え、110°C に加熱し溶解させた。Diphenylphosphine (1.2 ml, 6.9 mmol) を滴下し 110°C で 2 日間加熱還流すると茶色の沈殿が生じた。反応溶液を空冷した後、H₂O (250 ml) を加え、沈殿物を回収した。得られた沈殿物を CH₂Cl₂ (100 ml) に分散し、0°C で 30% 過酸化水素水 (3 ml) を滴下して 2 時間攪拌すると、沈殿物は溶解し、黄色の溶液が得られた。この溶液を CH₂Cl₂ と飽和食塩水で抽出し、溶媒を揮発させた。得られた粉体を CH₂Cl₂/MeOH (1:3) の混合溶媒で再結晶し、黄色の結晶を得た(収率: 915 mg, 53%)。

¹H NMR (400MHz, CD₂Cl₂) δ/ppm = 7.22–7.77 (m, 24H), 8.09 (d, 4.2 Hz, 2H), 9.20 (d, 7.2 Hz, 2H); ³¹P NMR (400MHz, CD₂Cl₂) δ/ppm = 34.180。

② アントラセン骨格を導入した Eu(III) 錯体の合成

Bpa (60 mg, 0.1 mmol) を CH₂Cl₂ (40 ml) に溶解した。この溶液に Eu(hfa)₃(H₂O)₂ (hfa: hexafluoroacetylacetonate, 84 mg, 0.12 mmol) を加えたところ、溶液が橙色に変化した。室温で 5 時間攪拌した後、得られた黄色溶液を濾過した。濾液を CH₂Cl₂ で再結晶させることにより、黄色結晶を得た(収率: 92 mg, 68%)。

Elemental analysis (%): C₁₀₆H₆₂F₃₆O₁₆P₄Eu₂ calcd for C 47.09, H 2.31. found: C 47.10, H 2.30; FT-IR (ATR) = 1651 (st, C=O), 1250 (st, C-F), 1136 (st, P=O) cm⁻¹。

③ アントラセン骨格を導入した Gd(III) 錯体の合成

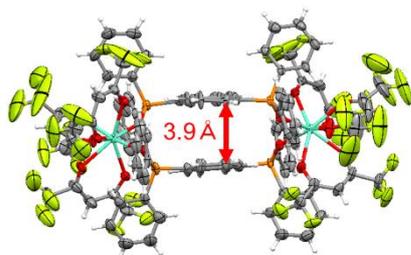
Bpa (100 mg, 0.17 mmol) を CH₂Cl₂ (60 ml) に溶解した。この溶液に Gd(hfa)₃(H₂O)₂ (hfa:

hexafluoroacetylacetonate、140 mg, 0.17 mmol)を加えた。室温で7時間攪拌した後、得られた黄色溶液を濾過した。濾液を CH_2Cl_2 で再結晶させることにより、黄色結晶を得た(収率: 107 mg, 23%)。

Elemental analysis (%): $\text{C}_{53}\text{H}_{31}\text{GdF}_{18}\text{O}_8\text{P}_2$ calcd for C 46.91, H 2.30. found: C 46.91, H 2.17; FT-IR(ATR) = 1654 (st, C=O), 1256 (st, C-F), 1142 (st, P=O) cm^{-1} .

再結晶により得られた Eu 錯体の結晶について単結晶 X 線構造解析を行った。結果を図 3 および表 1 に示す。Eu 錯体は二核構造をとり、アントラセンが積層していることがわかった。アントラセン間距離は 3.9 Å であり、二量化反応が進行する距離(3.8 Å 程度)であった。合成した結晶の粉末 X 線回折パターンおよび単結晶構造から計算された回折パターンとよく一致しており、二核錯体を選択的に合成できたことを確認した。

Side view



Top view

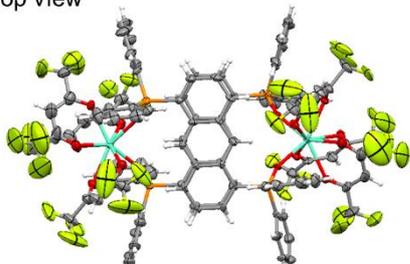


図 3 Eu(III) 錯体の ORTEP 図

表 1. 結晶構造データ

Eu(III) 錯体	
chemical formula	$\text{C}_{106} \text{H}_{62} \text{Eu}_2 \text{F}_{36} \text{O}_{16} \text{P}_4$
formula weight	2703.35
crystal system	monoclinic
space group	$I2/a$
(a, b, c) / Å	(35.9, 14.2, 42.5)
(α , β , γ) / deg	(90, 97.94, 90)
volume / Å ³	21612.4(6)
Z	8
density / g cm^{-3}	1.662
Temperature / °C	-150
R	0.1169
wR_2	0.2973

④反応方法: Eu(III) 錯体の結晶を粉碎した試料について生成物の解析および発光特性評価を行った。比較として、Eu(III) 錯体結晶に光照射をした試料についても同様の解析を行った。光の波長には、365 nm(hfa およびアントラセン配位子を励起)および448 nm(アントラセン配位子を選択的に励起)を用いた。以下、実験方法の詳細を述べる。

摩擦反応(反応物を「**摩擦 Eu**」と呼ぶ): Eu 錯体の結晶を色が黄色から白色に変化するまで乳鉢で粉碎した(図 4)。粉碎の前後で発光色は弱い青色から赤色へ変化した。

紫外光励起反応(365 nm)(反応物を「**紫外光 Eu**」と呼ぶ): 希土類錯体の結晶をガラス板の上に乗せ、365 nm の光を大気下で 48 時間照射した。光照射には UV クロスリネカー(UVP 社、CL-1000L)を用いた。

青色光励起反応(448 nm)(反応物を「**青色光 Eu**」と呼ぶ): Eu(III) 錯体結晶を光化学反応用ガラス容器の中に入れ、448 nm の光を Ar 下で 48 時間照射した。光照射には青色 LED(Techno Sigma, PER-448)を用いた。

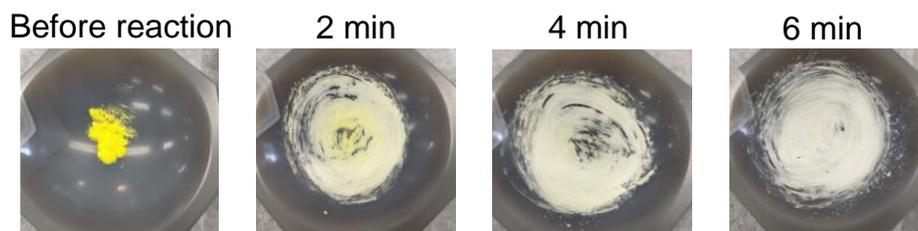


図 4 Eu(III) 錯体結晶をすり潰した写真

4. 研究成果

(1) 積層したアントラセン骨格を導入した希土類二核錯体の摩擦励起反応

反応前の Eu 錯体、**紫外光 Eu**、**摩擦 Eu** の発光写真を図 5 に示す。それぞれ対応する発光色はそれぞれ緑、赤、赤紫であり、発光色の大きな変化が観察された。反応前の Eu 錯体は緑色発光を示した。これは、アントラセンのエキシマーに由来していると考えられる。**紫外光 Eu** および**摩擦 Eu** は 450nm 付近、610nm 付近にそれぞれアントラセン骨格、Eu(III)に相当する発光がそれぞれ観測された。また、配位子の蛍光に対する Eu(III) 発光強度は相対的に強く検出されている。**青色光 Eu** も**紫外光 Eu** と類似した発光スペクトルが得られた。アントラセンは Eu(III) 発光をクエンチするため、紫外光照射または摩擦刺激によりアントラセン部位が化学反応をしていることを示唆している。この Eu(III) 発光の平均寿命は**摩擦 Eu** ($\tau = 0.44$ ms)の方が**紫外光 Eu** ($\tau = 0.28$ ms)よりも長かった。反応前の Eu 錯体、**紫外光 Eu**、**摩擦 Eu** の IR スペクトルを図 6 に示す。反応前の Eu 錯体で観測された 890cm^{-1} 付近の IR バンドはアントラセン骨格に由来する。このバンドは**紫外光 Eu** で消失し、**摩擦 Eu** のスペクトルにおいては弱められていた。また紫外光 Eu においては 868cm^{-1} に IR バンドを示し、これは二量化アントラセンに起因すると考えられる (*CrystEngComm* 2011, 13, 4376)。反応前後で変化しない hfa 配位子に由来した 1255cm^{-1} の IR バンドをリファレンスにして、出発物質の反応消費率を解析したところ紫外光照射、摩擦刺激でそれぞれ 8 時間、3 分で飽和して、反応原料の消費率は最大で約 90%と 20%であった。摩擦刺激において反応原料の消費率が低い理由として摩擦による表面反応に起因していると考えられる。

摩擦刺激により反応が起きていることが明らかになったため、生成物を明らかにするため ESI-MS スペクトルを測定した。その結果、酸化アントラセンの骨格に変換された MS スペクトルパターンが観測された(図 7)。また、二量化したアントラセンのピークは観測されなかった。これより摩擦刺激により酸化アントラセンが選択的に形成していることが示唆された。

さらに Gd(III) 錯体でも同様の実験を遂行した(摩擦後のサンプルを**摩擦 Gd**と名付ける)。しかしながら、Gd(III) 錯体ではアントラセン酸化骨格に由来した MS スペクトルパターンが観測されなかった。一方、Eu(III) 錯体においては二量化されたアントラセンの MS ピークは観測されなかったが、Gd(III) 錯体においては二量化されたアントラセンの MS ピークが観測された(図 8)。これは希土類イオンの種類によって反応性が異なっていることを示唆している。

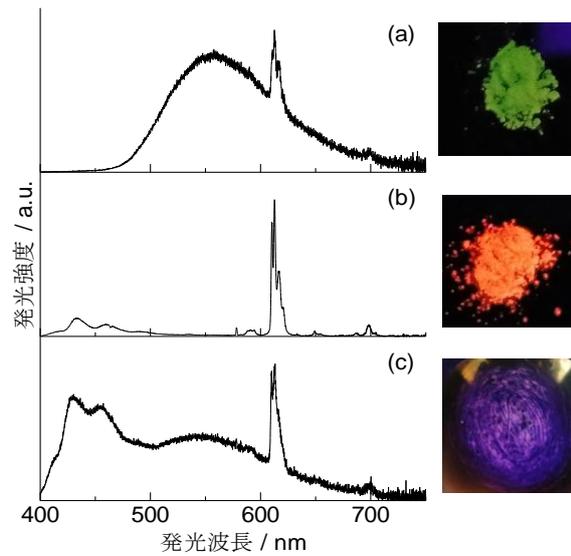


図 5 発光スペクトルと発光写真(a)反応前の Eu 錯体、(b)**紫外光 Eu**、(c)**摩擦 Eu**

また紫外光 Eu においては 868cm^{-1} に IR バンドを示し、これは二量化アントラセンに起因すると考えられる (*CrystEngComm* 2011, 13, 4376)。反応前後で変化しない hfa 配位子に由来した 1255cm^{-1} の IR バンドをリファレンスにして、出発物質の反応消費率を解析したところ紫外光照射、摩擦刺激でそれぞれ 8 時間、3 分で飽和して、反応原料の消費率は最大で約 90%と 20%であった。摩擦刺激において反応原料の消費率が低い理由として摩擦による表面反応に起因していると考えられる。

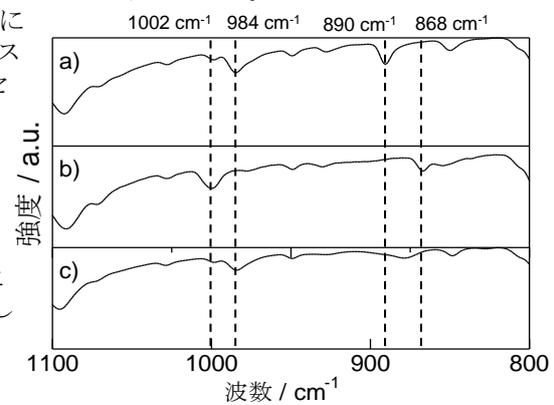


図 6 IR スペクトル(a)反応前の Eu 錯体、(b)**紫外光 Eu**、(c)**摩擦 Eu**

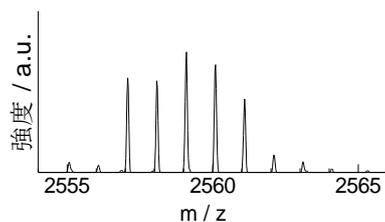


図 7 **摩擦 Eu** の MS スペクトル

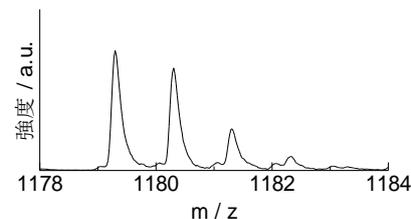


図 8 **摩擦 Gd** の MS スペクトル

(2) その他の検討

この摩擦励起反応を幅広く適用するために、触媒活性を示す遷移金属を導入した複核希土類錯体の合成と反応も併せて検討した(図 9)。Pt 触媒を導入したホスフィンオキシド位子を2段階反応で合成して、Eu(hfa)₃(H₂O)₂およびGd(hfa)₃(H₂O)₂と錯形成反応させることで、複核希土類-遷移金属錯体を合成した。MS スペクトル解析で目的物の生成を確認することができたが、結晶性が低く再結晶精製が困難であった。また、励起触媒反応を確認することができなかった。

そこで触媒活性部位を導入した複核錯体を合成するのではなく、希土類のπ軌道と f 軌道間で電荷移動励起状態そのものを安定化した触媒活性を創出できないかも検討した。三価希土類の中で還元電位が低い Eu(III)および三価電位が低い Ce(III)に着目した。高いHOMO準位を示す有機化合物を配位させた Eu(III)錯体および低いLUMO準位を示す有機化合物を配位させた Ce(III)錯体を設計し、合成および光物性評価を行ったところ、π軌道と f 軌道間で電荷移動励起状態からの発光の観測まで成功している。

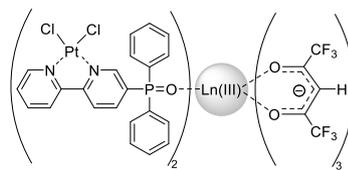


図 9. Pt-Ln 複核錯体
(Ln = Eu or Gd)

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計28件（うち査読付論文 21件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 12件）

1. 著者名 Tsurui Makoto, Kitagawa Yuichi, Shoji Sunao, Ohmagari Hitomi, Hasegawa Miki, Gon Masayuki, Tanaka Kazuo, Kobayashi Masato, Taketsugu Tetsuya, Fushimi Koji, Hasegawa Yasuchika	4. 巻 126
2. 論文標題 Asymmetric Lumino-Transformer: Circularly Polarized Luminescence of Chiral Eu(III) Coordination Polymer with Phase-Transition Behavior	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry B	6. 最初と最後の頁 3799 ~ 3807
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.2c01639	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 Hayashi Joe, Shoji Sunao, Kitagawa Yuichi, Hasegawa Yasuchika	4. 巻 467
2. 論文標題 Amorphous Lanthanide Complexes for Organic Luminescent Materials	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Coordination Chemistry Reviews	6. 最初と最後の頁 214607
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.ccr.2022.214607	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 Kitagawa Yuichi, Moriake Ryoma, Akama Tomoko, Saito Koki, Aikawa Kota, Shoji Sunao, Fushimi Koji, Kobayashi Masato, Taketsugu Tetsuya, Hasegawa Yasuchika	4. 巻 87
2. 論文標題 Effective Photosensitization in Excited State Equilibrium: Brilliant Luminescence of Tb(III) Coordination Polymers Through Ancillary Ligand Modifications	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 ChemPlusChem	6. 最初と最後の頁 e202200151
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/cplu.202200151	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 Shoji Sunao, Saito Hideyuki, Jitsuyama Yutaka, Tomita Kotono, Haoyang Qiang, Sakurai Yukiho, Okazaki Yuhei, Aikawa Kota, Konishi Yuki, Sasaki Kensei, Fushimi Koji, Kitagawa Yuichi, Suzuki Takashi, Hasegawa Yasuchika	4. 巻 12
2. 論文標題 Plant Growth Acceleration Using a Transparent Eu ³⁺ -Painted UV-to-Red Conversion Film	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Scientific Reports	6. 最初と最後の頁 17155
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41598-022-21427-6	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 Fujii Toshiki, Kitagawa Yuichi, Hasegawa Yasuchika, Imoto Hiroaki, Naka Kensuke	4. 巻 61
2. 論文標題 Emission Properties of Eu(III) Complexes Containing Arsine and Phosphine Ligands with Annulated Structures	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Inorganic Chemistry	6. 最初と最後の頁 17662 ~ 17672
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.inorgchem.2c02757	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 Kitagawa Yuichi, Nakai Takuma, Hosoya Shota, Shoji Sunao, Hasegawa Yasuchika	4. 巻 Early View
2. 論文標題 Luminescent Lanthanide Complexes for Effective Oxygen Sensing and Singlet Oxygen Generation	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 ChemPlusChem	6. 最初と最後の頁 e202200445
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/cplu.202200445	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 Kitagawa Yuichi, Tsurui Makoto, Hasegawa Yasuchika	4. 巻 12
2. 論文標題 Bright Red Emission with High Color Purity from Eu(III) Complexes with π -Conjugated Polycyclic Aromatic Ligands and Their Sensing Applications	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 RSC Advances	6. 最初と最後の頁 810 ~ 821
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d1ra08233g	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 Ishikawa Haruki, Demise Ayaka, Kitagawa Yuichi, Shinozaki Yoshinao, Kinoshita Yusuke, Tamiaki Hitoshi	4. 巻 104
2. 論文標題 Difluoroboron Complexes of Peripheral β -Diketonates in Cyclophosphorobides: Their Syntheses and Optical Properties	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Tetrahedron	6. 最初と最後の頁 132596 ~ 132596
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.tet.2021.132596	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 Zhang Teng, Kitagawa Yuichi, Moriake Ryoma, Ferreira da Rosa Pedro Paulo, Islam Md. Jahidul, Yoneda Tomoki, Inokuma Yasuhide, Fushimi Koji, Hasegawa Yasuchika	4. 巻 27
2. 論文標題 Hybrid Eu(III) Coordination Luminophore Standing on Two Legs on Silica Nanoparticles for Enhanced Luminescence	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Chemistry A European Journal	6. 最初と最後の頁 14438 ~ 14443
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/chem.202102156	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 Kitagawa Yuichi, Ferreira da Rosa Pedro Paulo, Hasegawa Yasuchika	4. 巻 50
2. 論文標題 Charge-Transfer Excited States of - and 4f-Orbitals for Development of Luminescent Eu(iii) complexes	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Dalton Transactions	6. 最初と最後の頁 14978 ~ 14984
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D1DT03019A	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 Shirakura Hayato, Manabe Yumehiro, Kasai Chika, Inaba Yuya, Tsurui Makoto, Kitagawa Yuichi, Hasegawa Yasuchika, Yoneda Tomoki, Ide Yuki, Inokuma Yasuhide	4. 巻 2021
2. 論文標題 Isopyrazole Masked Tetraketone: Tautomerism and Functionalization for Fluorescent Metal Ligands	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 European Journal of Organic Chemistry	6. 最初と最後の頁 4345 ~ 4349
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/ejoc.202100784	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 Kitagawa Yuichi, Matsuda Kenji, da Rosa Pedro Paulo Ferreira, Fushimi Koji, Hasegawa Yasuchika	4. 巻 57
2. 論文標題 Long-Lived Emission Beyond 1000 nm: Control of Excited-State Dynamics in a Dinuclear Tb(iii)-Nd(iii) Complex	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Chemical Communications	6. 最初と最後の頁 8047 ~ 8050
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D1CC03596G	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 Fujii Toshiki, Kitagawa Yuichi, Hasegawa Yasuchika, Imoto Hiroaki, Naka Kensuke	4. 巻 60
2. 論文標題 Drastic Enhancement of Photosensitized Energy Transfer Efficiency of a Eu(III) Complex Driven by Arsenic	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Inorganic Chemistry	6. 最初と最後の頁 8605 ~ 8612
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.inorgchem.1c00577	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 Hayashi Joe, Shoji Sunao, Kitagawa Yuichi, Fushimi Koji, Hasegawa Yasuchika	4. 巻 297
2. 論文標題 Amide-Bridged Eu(III) Coordination Polymer for Stable Luminescent Glass Material	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Materials Letters	6. 最初と最後の頁 130012 ~ 130012
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.matlet.2021.130012	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 Islam Md Jahidul, Kitagawa Yuichi, Tsurui Makoto, Hasegawa Yasuchika	4. 巻 50
2. 論文標題 Strong Circularly Polarized Luminescence of Mixed Lanthanide Coordination Polymers with Control of 4f Electronic Structures	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Dalton Transactions	6. 最初と最後の頁 5433 ~ 5436
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D1DT00519G	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 Kitagawa Yuichi, Naito Ayu, Aikawa Kota, Shima Kaori, Shoji Sunao, Fushimi Koji, Hasegawa Yasuchika	4. 巻 28
2. 論文標題 Tribo Excited Chemical Reaction Using an Eu(III) Complex with a Stacked Anthracene Framework	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Chemistry A European Journal	6. 最初と最後の頁 e202200593
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/chem.202104401	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 Hasegawa Yasuchika, Shoji Sunao, Kitagawa Yuichi	4. 巻 51
2. 論文標題 Luminescent Eu(III)-based Coordination Polymers for Photonic Materials	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 185 ~ 196
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/cl.210650	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 Hasegawa Yasuchika, Kitagawa Yuichi	4. 巻 51
2. 論文標題 Luminescent Lanthanide Coordination Polymers with Transformative Energy Transfer Processes for Physical and Chemical Sensing Applications	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 100485 ~ 100485
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jphotochemrev.2022.100485	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 Urushizaki Aya, Yumura Takashi, Kitagawa Yuichi, Hasegawa Yasuchika, Imoto Hiroaki, Naka Kensuke	4. 巻 2020
2. 論文標題 Dithieno[3,4-b:3',4'-d]jarsole: A Novel Class of Hetero[5]radialenes	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 European Journal of Organic Chemistry	6. 最初と最後の頁 3965 ~ 3970
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/ejoc.202000442	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 Kitagawa Yuichi, Wada Satoshi, Islam M. D. Jahidul, Saita Kenichiro, Gon Masayuki, Fushimi Koji, Tanaka Kazuo, Maeda Satoshi, Hasegawa Yasuchika	4. 巻 3
2. 論文標題 Chiral Lanthanide Lumino-Glass for a Circularly Polarized Light Security Device	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Communications Chemistry	6. 最初と最後の頁 1-7
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.cplett.2020.137437	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 Kitagawa Yuichi, Kumagai Marina, Ferreira da Rosa Pedro Paulo, Fushimi Koji, Hasegawa Yasuchika	4. 巻 27
2. 論文標題 Long Range LMCT Coupling in Eu(III) Coordination Polymers for an Effective Molecular Luminescent Thermometer**	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Chemistry A European Journal	6. 最初と最後の頁 264 ~ 269
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/chem.202002628	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 Kitagawa Yuichi, Naito Ayu, Fushimi Koji, Hasegawa Yasuchika	4. 巻 11
2. 論文標題 Bright Sky-Blue Fluorescence with High Color Purity: Assembly of Luminescent Diphenyl-Anthracene Lutetium-based Coordination Polymer	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 RSC Advances	6. 最初と最後の頁 6604 ~ 6606
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpca.0c02224	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 Hasegawa Yasuchika, Sawanobori Takuya, Kitagawa Yuichi, Shoji Sunao, Fushimi Koji, Nakasaka Yuta, Masuda Takao, Hisaki Ichiro	4. 巻 85
2. 論文標題 An Europium(III) Luminophore with Pressure Sensing Units: Effective Back Energy Transfer in Coordination Polymers with Hexadentate Porous Stable Networks	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 ChemPlusChem	6. 最初と最後の頁 1989 ~ 1993
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/cplu.202000513	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 Hasegawa Yasuchika, Koide Katsumasa, Tsurui Makoto, Kitagawa Yuichi, Nakanishi Takayuki, Doi Yoshihiro, Hinatsu Yukio, Fushimi Koji	4. 巻 21
2. 論文標題 Circularly Polarized Absorption and Luminescence of Semiconductor Eu OCN Nanocrystals in the Blue Region of the Electromagnetic Spectrum	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 ChemPhysChem	6. 最初と最後の頁 2019 ~ 2024
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/cphc.202000468	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 Kitagawa Yuichi, Naito Ayu, Fushimi Koji, Hasegawa Yasuchika	4. 巻 27
2. 論文標題 First Tribo Excited Chemical Reaction of a Stacked Lanthanide Coordination Polymer with an in Situ Reaction Monitor	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Chemistry A European Journal	6. 最初と最後の頁 2279 ~ 2283
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/chem.202004485	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 Ferreira da Rosa Pedro Paulo, Miyazaki Shiori, Sakamoto Haruna, Kitagawa Yuichi, Miyata Kiyoshi, Akama Tomoko, Kobayashi Masato, Fushimi Koji, Onda Ken, Taketsugu Tetsuya, Hasegawa Yasuchika	4. 巻 125
2. 論文標題 Coordination Geometrical Effect on Ligand-to-Metal Charge Transfer-Dependent Energy Transfer Processes of Luminescent Eu(III) Complexes	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry A	6. 最初と最後の頁 209 ~ 217
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpca.0c09337	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 Inoue Takeru, Tsurui Makoto, Yamagishi Hiroshi, Nakazawa Yuma, Hamaguchi Naoto, Watanabe Shoya, Kitagawa Yuichi, Hasegawa Yasuchika, Yamamoto Yohei, Tsuji Hayato	4. 巻 11
2. 論文標題 Long-Wavelength Visible to Near Infrared Photoluminescence from Carbon-Bridged Styrylstilbene and Thiadiazole Conjugates in Organic and Aqueous Media	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 RSC Advances	6. 最初と最後の頁 6008 ~ 6013
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D0RA10201F	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 Kitagawa Yuichi, Kumagai Marina, Fushimi Koji, Hasegawa Yasuchika	4. 巻 749
2. 論文標題 Aggregation-Induced Emission of a Eu(III) Complex via Ligand-to-Metal Charge Transfer	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Chemical Physics Letters	6. 最初と最後の頁 137437 ~ 137437
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.cplett.2020.137437	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 -

〔学会発表〕 計35件（うち招待講演 4件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 口頭発表：鶴井 真，北川裕一，庄司 淳，大曲仁美，長谷川美貴，権正行，田中一生，小林正人，武次徹也，伏見公志，長谷川靖哉
2. 発表標題 キラルEu(III)配位高分子の相転移挙動と円偏光発光特性
3. 学会等名 第38回希土類討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 相川航汰，庄司 淳，伏見公志，長谷川靖哉，北川裕一
2. 発表標題 軌道から4f軌道の遷移に基づくカルバゾールEu(III)錯体の電荷移動発光
3. 学会等名 第38回希土類討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 相川航汰，庄司 淳，伏見公志，長谷川靖哉，北川裕一
2. 発表標題 強いドナー性配位子を導入したEu(III)錯体の設計と -4f電荷移動発光特性
3. 学会等名 第33回配位化合物の光化学討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 春川美友，高野秀明，美多剛，庄司 淳，伏見公志，北川裕一，長谷川靖哉
2. 発表標題 Eu(III)配位高分子の架橋部への置換基導入と発光機能
3. 学会等名 第33回配位化合物の光化学討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 富川虎乃輔, 庄司 淳, 赤間知子, 小林正人, 伏見公志, 武次徹也, 長谷川靖哉, 北川裕一
2. 発表標題 4f- 電荷移動発光を示すセリウム(III)錯体の設計・合成と光物性評価
3. 学会等名 第33回配位化合物の光化学討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 相川航汰, 庄司淳, 伏見公志, 長谷川靖哉, 北川裕一
2. 発表標題 強いドナー性配位子を導入したEu(III)錯体の 軌道から4f軌道の電荷移動発光
3. 学会等名 第71回高分子討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 富川虎乃輔, 庄司 淳, 赤間知子, 小林正人, 伏見公志, 武次徹也, 長谷川靖哉, 北川裕一
2. 発表標題 アクセプター性配位子を有するセリウム(III) 錯体の青色発光特性
3. 学会等名 第71回高分子討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 春川美友, 高野秀明, 美多剛, 庄司 淳, 伏見公志, 北川裕一, 長谷川靖哉
2. 発表標題 ドナーアクセプター型リンカーを有するEu(III)配位高分子の合成と光物性
3. 学会等名 第71回高分子討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 小西由姫, 庄司淳, 北川裕一, 伏見公志, 長谷川靖哉
2. 発表標題 両親媒性を有する九核希土類(III)クラスターの会合体形成と光機能
3. 学会等名 第71回高分子討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 鶴井真, 北川裕一, 庄司淳, 大曲仁美, 長谷川美貴, 権正行, 田中一生, 小林正人, 武次徹也, 伏見 公志, 長谷川靖哉
2. 発表標題 キラルEu(III)配位高分子の相転移による構造変化と円偏光発光特性の制御
3. 学会等名 第71回高分子討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 相川航汰, 庄司淳, 伏見公志, 長谷川靖哉, 北川裕一
2. 発表標題 -4f Charge Transfer Emission of Eu(III) Compolexes with Strong Donor Typed Ligands
3. 学会等名 2022年光化学討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 北川裕一
2. 発表標題 Development of Photo-Functional Europium Compounds using π -Conjugated Molecules
3. 学会等名 2022年光化学討論会 (招待講演)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 富川虎乃輔, 庄司淳, 赤間知子, 小林正人, 伏見公志, 武次徹也, 長谷川靖哉, 北川裕一
2. 発表標題 Stabilization of 4f- * Charge Transfer Excited State for Ce(III) Complexes and Their Luminescent Properties
3. 学会等名 2022年光化学討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 富川虎乃輔, 庄司淳, 赤間知子, 小林正人, 伏見公志, 武次徹也, 長谷川靖哉, 北川裕一
2. 発表標題 強アクセプター性配位子を導入したCe(III)錯体の4f- *電荷移動発光
3. 学会等名 第12回CSJ化学フェスタ
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Yuichi Kitagawa
2. 発表標題 Bright Lanthanide(III) Emission Using Polyaromatic Photosensitizers and Their Photo-Functional Properties
3. 学会等名 International Congress on Pure & Applied Chemistry Kota Kinabalu (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Yuichi Kitagawa
2. 発表標題 Luminescent Properties of Lanthanide Complexes with Phosphine Oxide Ligands Containing Polyaromatic Frameworks
3. 学会等名 日本化学会第102春季年会(2021) (招待講演)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 中井 拓真、庄司 淳、伏見 公志、長谷川 靖哉、北川 裕一
2. 発表標題 ビフェニル骨格を導入した7配位希土類錯体の長寿命近赤外発光
3. 学会等名 日本化学会第102春季年会(2021)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 富川 虎乃輔、庄司 淳、赤間 知子、小林 正人、伏見 公志、武次 徹也、長谷川 靖哉、北川 裕一
2. 発表標題 ペンタフルオロベンゾエイトを導入したセリウム(III)配位高分子の合成と光化学特性
3. 学会等名 日本化学会第102春季年会(2021)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 相川航汰, 北川裕一, 庄司淳, 伏見公志, 長谷川靖哉
2. 発表標題 軌道から4f軌道への電荷移動遷移に基づくカルバゾールEu(III)錯体の感温発光特性
3. 学会等名 化学系学協会北海道支部2022年冬季研究発表会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 K. Aikawa, Y. Kitagawa, S. Shoji, K. Fushimi, Y. Hasegawa
2. 発表標題 Investigation of LMCT Excited States on the Luminescent Properties of Eu(III) Complexes with Carbazole Frameworks
3. 学会等名 2021年光化学討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 相川航汰, 北川裕一, 庄司淳, 伏見公志, 長谷川靖哉
2. 発表標題 軌道からf軌道への電荷移動遷移に基づくカルバゾールEu(III)錯体の発光特性
3. 学会等名 第32回配位化合物の光化学討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 K. Shima, Y. Kitagawa, S. Shoji, K. Fushimi, Y. Hasegawa
2. 発表標題 Controlling Emission Lifetime of Lanthanide Complexes with Phenanthrene Frameworks
3. 学会等名 錯体化学会第71回討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 島 かわり, 北川裕一, 庄司 淳, 伏見公志, 長谷川靖哉
2. 発表標題 フェナントレン骨格を導入した蓄光性希土類錯体の機能制御
3. 学会等名 第37回希土類討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Islam Md Jahidal, Yuichi Kitagawa, Yasuchika Hasegawa
2. 発表標題 Circularly Polarized Luminescence Studies of the Mixed Lanthanide Coordination Polymer with π -f Interaction
3. 学会等名 2020年web光化学討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Makoto Tsurui, Yuichi Kitagawa, Koji Fushimi, Masayuki Gon, Kazuo Tanaka, Yasuchika Hasegawa
2. 発表標題 Circularly Polarized Luminescence of Chiral Eu(III) Lanthanide Coordination Polymer with Phase Transition Behaviors
3. 学会等名 2020年web光化学討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Masaya Kono, Shoji Shoji, Yuichi Kitagawa, Koji Fushimi, Yasuchika Hasegawa
2. 発表標題 Luminescence Properties of Lanthanide Complexes with Tetraethyleneglycol Group
3. 学会等名 2020年web光化学討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 P.-P. Ferreira da ROSA, Shiori Miyazaki, Yuichi Kitagawa, Kiyoshi Miyata, Tomoko Akama, Masato Kobayashi, Koji Fushimi, Ken Onda, Tetsuya Taketsugu, Yasuchika Hasegawa
2. 発表標題 Control of LMCT State in Seven- and Eight-Coordinated Eu(III) Complexes
3. 学会等名 2020年web光化学討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Ryoma Moriake, Yuichi Kitagawa, Koji Fushimi, Yasuchika Hasegawa
2. 発表標題 Tb(III) Coordination Polymers with Luminescence Properties Depending on Their Steric Structure
3. 学会等名 錯体化学会第70回討論会(オンライン)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Teng Zhang, MD Jahidul Islam, Yuichi Kitagawa, Yasuchika Hasegawa,
2. 発表標題 Eu(III)-Functionalized Hybrid Nanomaterials With Enhanced Luminescence Properties
3. 学会等名 錯体化学会第70回討論会(オンライン)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Ayu Naito, Yuichi Kitagawa, Koji Fushimi, Yasuchika Hasegawa
2. 発表標題 Mechanochemical Oxidation of Eu(III) Coordination Polymer Containing Anthracene Frameworks
3. 学会等名 錯体化学会第70回討論会(オンライン)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 鳥かおり, 北川裕一, 熊谷まりな, 伏見公志, 長谷川靖哉
2. 発表標題 フェナントレン骨格を導入した二核希土類錯体の発光特性
3. 学会等名 錯体化学会第70回討論会(オンライン)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 北川裕一, Ferreira da Rosa Pedro Paulo, 伏見公志, 長谷川靖哉
2. 発表標題 クリセン骨格を導入したユウロピウム配位高分子の合成と光機能
3. 学会等名 第69回高分子討論会(招待講演)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 河野允哉, 庄司淳, 北川裕一, 伏見公志, 長谷川靖哉
2. 発表標題 ポリエーテル鎖を有するEu(III)錯体の光物性
3. 学会等名 化学系学協会北海道支部2021年冬季研究発表会(オンライン)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 島かおり, 北川裕一, 伏見公志, 長谷川靖哉
2. 発表標題 フェナントレン骨格を導入した二核希土類錯体の長寿命発光特性
3. 学会等名 化学系学協会北海道支部2021年冬季研究発表会(オンライン)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 林穰, 庄司淳, 北川裕一, 伏見公志, 長谷川靖哉
2. 発表標題 ガラス形成能を有する Eu(III)配位高分子の合成と光物性
3. 学会等名 第 55 回 (2020 年度) 高分子学会北海道支部研究発表会
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計3件

産業財産権の名称 新規Ce系青色発光材料	発明者 北川裕一、富川虎乃 輔他	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、特願2022-033536	出願年 2022年	国内・外国の別 国内

産業財産権の名称 発光材料、酸素センサー、及び塗料	発明者 北川裕一、中井拓 真、島かおり、庄司 淳、長谷川靖哉、伏	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、特願2022-035630	出願年 2022年	国内・外国の別 国内

産業財産権の名称 発光材料、発光インク、発光体及び発光デバイス	発明者 長谷川靖哉、ツァン テン、北川裕一	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、特願2020-119391	出願年 2020年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔その他〕

-

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
--	---------------------------	-----------------------	----

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
---------	---------