

アカデミックプログラム [A講演] | 13. 有機化学—反応機構・光化学・電気化学：口頭A講演

📅 2025年3月28日(金) 13:00 ~ 15:40 🏢 [F]2302(第4学舎 2号館 [3階] 2302)

[[F]2302-3pm] 13. 有機化学—反応機構・光化学・電気化学

座長：高木 慎介、佐々木 陽一

◆ 英語

13:00 ~ 13:10

[[F]2302-3pm-01]

フォトン・アップコンバージョン高効率化のための側鎖設計

○NUTNICH BOONMONG¹、庄山 隼斗¹、原田 直幸¹、水上 輝市¹、渡辺 侑哉¹、澤田 侑星¹、久家 恵太¹、佐々木 陽一^{1,2,4}、君塚 信夫^{1,2,3} (1. 九大院工、2. 九大 CMS、3. 九大 K-NETs、4. JST ACT-X)

◆ 日本語

13:10 ~ 13:20

[[F]2302-3pm-02]

高効率固体系フォトン・アップコンバージョンのための分子設計

○庄山 隼斗¹、Boonmong Nutnicha¹、原田 直幸¹、水上 輝市¹、渡辺 侑哉¹、澤田 侑星¹、久家 恵太¹、佐々木 陽一^{1,2,4}、君塚 信夫^{1,2,3} (1. 九大院工、2. 九大 CMS、3. 九大 K-NETs、4. JST ACT-X)

◆ 日本語

13:20 ~ 13:30

[[F]2302-3pm-03]

嵩高い置換基を導入したアントラセン誘導体における高効率フォトン・アップコンバージョン

○宮田 雅己¹、水上 輝市²、佐々木 陽一^{2,3,5}、君塚 信夫^{2,3,4} (1. 九大工、2. 九大院工、3. 九大 CMS、4. 九大 K-NETs、5. JST ACT-X)

◆ 英語

13:30 ~ 13:40

[[F]2302-3pm-04]

シングレットフィッションによる近赤外発光性モリブデン錯体の三重項増感

○Percy Gonzalo Sifuentes Samanamud¹、Adrian Sauer⁵、Ilias Papadopoulos²、高田 亜美³、正岡 亜樹²、澤田 侑大²、渡辺 侑哉²、水上 輝市²、宮田 潔志³、恩田 健³、Katja Heinze⁵、佐々木 陽一^{2,4,7}、君塚 信夫^{2,4,6} (1. 九大工、2. 九大院工、3. 九大院理、4. 九大CMS、5. Johannes Gutenberg Univ.、6. 九大K-NETs、7. JST-ACT-X)

◆ 日本語

13:40 ~ 13:50

[[F]2302-3pm-05]

ペリレンジイミド液晶材料の電場誘起円偏光発光(ECPL)スイッチング

○鈴木 太哉¹、金子 光佑²、花崎 知則²、静間 基博³、今井 喜胤¹ (1. 近畿大、2. 立命館大、3. 大阪産業技術研究所)

◆ 日本語

13:50 ~ 14:00

[[F]2302-3pm-06]

α-シクロデキストリンへのトリフェニレン修飾による円偏光発光特性の強制的発現の機構解明

○高司 健太郎¹、重光 孟¹、山田 慎太郎¹、酒谷 朋宏²、森 直¹、木田 敏之¹ (1. 大阪大学大学院工学研究科、2. 大阪大学工学部)

◆ 日本語

14:00 ~ 14:10

[[F]2302-3pm-07]

トリアジンコアカルバゾール dendrimer の放射・無放射遷移における振電相互作用

○若林 未己¹、大田 航¹、安楽 滉允²、Albrecht 建²、佐藤 徹¹ (1. 京大、2. 九大)

◆ 日本語

14:10 ~ 14:20

[[F]2302-3pm-08]

無機ナノ結晶表面に配位したペリレンモノイミドの高励起状態ダイナミクス

○佐藤 瑞季¹、吉岡 大祐¹、永井 邑樹¹、小林 洋一^{1,2} (1. 立命館大学、2. JST さきがけ)

◆ 日本語

14:20 ~ 14:30

[[F]2302-3pm-09]

橋かけ1,3-diene誘導体の環構造と凝集誘起発光性の相関

○小西 謙成¹、鶴巻 英治¹、小西 玄一¹ (1. 科学大)

◆ 日本語

14:30 ~ 14:40

[[F]2302-3pm-10]

機械的刺激で発生したラジカル種の発光特性に対する磁場効果

○吉田 峻¹、松岡 亮太²、木村 尚次郎³、草本 哲郎^{2,4,5} (1. 阪大基礎工、2. 阪大院基礎工、3. 東北大金研、4. JST創発、5. OTRI-Spin 阪大)

◆ 日本語

14:40 ~ 14:50

[[F]2302-3pm-11]

量子ドットを用いた磁場誘起円偏光発光(CPL)スイッチング

○柳橋 良彦¹、福地 滉太¹、尼崎 凌¹、鈴木 仁子²、今井 喜胤¹ (1. 近畿大学、2. 日本分光株式会社)

◆ 日本語

14:50 ~ 15:00

[[F]2302-3pm-12]

配位子間電荷移動特性を活用した発光性二核三重らせん錯体の光学特性チューニング

○小西 悠斗¹、星野 友^{1,2}、小野 利和^{1,2} (1. 九大院工、2. 九大CMS)

◆ 日本語

15:00 ~ 15:10

[[F]2302-3pm-13]

磁場誘起第3世代円偏光有機発光ダイオードの開発

○小野 純護¹、米田 啓馬²、八木 繁幸²、今井 喜胤¹ (1. 近畿大、2. 大阪公立大)

◆ 日本語

15:10 ~ 15:20

[[F]2302-3pm-14]

対称キラルピレン誘導体のエキシマー形成とそのキロプロティカル特性

○中根 晴太¹、重光 孟¹、森 直¹、木田 敏之¹ (1. 阪大工)

◆ 英語

15:20 ~ 15:30

[[F]2302-3pm-15]

Synthesis and photophysical properties of pentacene triangular macrocycles

○Tuan Tu Do¹、酒井 隼人¹、羽曾部 卓¹ (1. 慶應義塾大学)

◆ 日本語

15:30 ~ 15:40

[[F]2302-3pm-16]

テトラカチオン性ピレン誘導体のナノシート上での発光増強メカニズムの解明

○広瀬 歩香¹、山科 真紀子²、田原 諄紀²、大谷 優太³、嶋田 哲也²、石田 玉青^{2,4}、高木 慎介^{2,4} (1. 都立大都市環境、2. 都立大府都市環境、3. 北見工大工、4. 都立大水素エネルギー社会構築推進研究セ)

Side-chain engineering for efficient photon upconversion

(¹Grad. Sch. Eng., Kyushu Univ., ²CMS, Kyushu Univ., ³K-NETs, Kyushu Univ., ⁴JST ACT-X)
 ○ Nutnicha Boonmong,¹ Hayato Shoyama,¹ Naoyuki Harada,¹ Kiichi Mizukami,¹ Yuya Watanabe,¹ Yusei Sawada,¹ Keita Kuge,¹ Yoichi Sasaki,^{1,2,4} Nobuo Kimizuka^{1,2,3}

Keywords: Photon Upconversion; Triplet-triplet Annihilation; Molecular Interaction Engineering; Intermolecular Interaction

Photon upconversion is a methodology to transform low-energy photons into higher-energy ones. This process is particularly relevant in applications such as solar energy harvesting, where the efficient conversion of sunlight into usable energy forms is paramount. Triplet-triplet annihilation photon upconversion (TTA-UC) involves a triplet sensitizer (donor) and an emitter (acceptor). Excited triplet sensitizers transfer energy to acceptors via Dexter-type triplet energy transfer (TET). Subsequently, two excited acceptors then undergo triplet-triplet annihilation (TTA), forming one ground state and one emissive excited singlet state (Figure 1(a)).

Recent efforts to design triplet acceptors have demonstrated the role of bulky substituents in suppressing triplet excimer formation, which induces nonradiative decay.¹ However, steric hindrance reduces the wavefunction overlap between acceptors and slows down intermolecular processes such as TET and TTA, which increases the threshold excitation intensity (I_{th}).² In this study, we systematically modulated net π -interplanar distances through novel side-chain modifications and assessed their impact on UC efficiency and I_{th} in solution (Figure 1b).

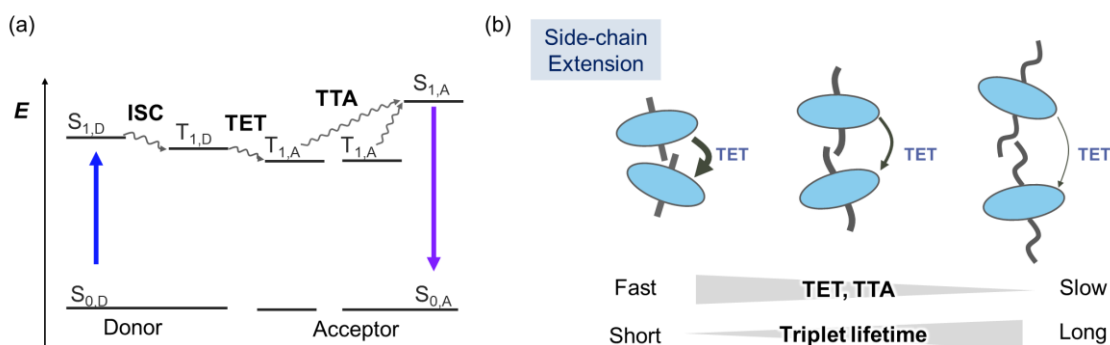


Figure 1. (a) Energy diagram of TTA-UC and (b) side-chain engineering of triplet acceptor molecules for controlling the dynamics of triplets and their lifetimes.

- 1) A. Olesund, S. Ghasemi, K. Moth-Poulsen, B. Albinsson. *J. Am. Chem. Soc.* **2023**, *145*, 22168–22175.
- 2) L. Naimovičius, S. K. Zhang, A. B. Pun. *J. Mater. Chem. C* **2024**, *12*, 18374–18380.

高効率固体系フォトン・アップコンバージョンのための分子設計

(九大院工¹・九大 CMS²・九大 K-NETs³・JST ACT-X⁴) ○庄山 隼斗¹・Boonmong Nutnicha¹・原田 直幸¹・水上 輝市¹・渡辺 侑哉¹・澤田 侑星¹・久家 恵大¹・佐々木 陽一^{1,2,4}・君塚 信夫^{1,2,3}

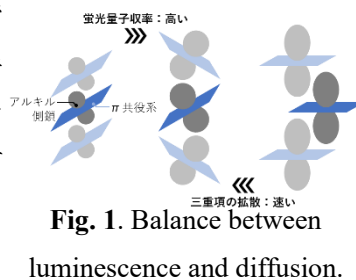
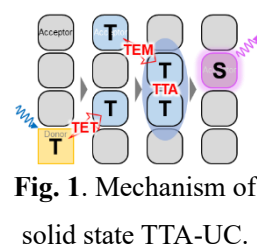
Molecular design for efficient solid-state photon upconversion

(¹Grad. Sch. Eng., Kyushu Univ., ²CMS, Kyushu Univ., ³K-NETs, Kyushu Univ., ⁴JST ACT-X) ○ Hayato Shoyama,¹ Nutnicha Boonmong,¹ Naoyuki Harada,¹ Kiichi Mizukami,¹ Yuya Watanabe,¹ Yusei Sawada,¹ Keita Kuge,¹ Yoichi Sasaki,^{1,2,4} Nobuo Kimizuka^{1,2,3}

Triplet-triplet annihilation-based photon upconversion (TTA-UC) has attracted much interest as a methodology for efficient use of sunlight. Solid-state TTA-UC materials are desirable from the viewpoint of practical use. To achieve efficient TTA-UC in the solid-state, it is essential to control intermolecular interaction to simultaneously suppress the singlet and triplet quenching process and achieve fast triplet energy migration. In this study, we developed a novel exclusion volume engineering methodology and optimized electronic interactions among acceptor molecules in the crystalline state. As a result, a donor-acceptor pair with high UC efficiency under weak excitation intensity was discovered. In the presentation, we will discuss the molecular structures, their design strategies, and detailed optical properties.

Keywords: Photon Upconversion; Triplet-triplet Annihilation; Intermolecular interaction; Molecular organization engineering; Crystal engineering

三重項-三重項消滅に基づくフォトン・アップコンバージョン (TTA-UC) は低エネルギーの光子を高エネルギーの光子に変換する方法論であり、太陽光程度の弱い光照射下で駆動することから光触媒や光発電を高効率化する手法として注目されている (Fig. 1)。この実用化にとり、揮発性の有機溶媒を用いない固体系 TTA-UC 材料が理想的であるものの、結晶等の高密度条件下において三重項励起子は失活しやすく、またドナーの相分離を防ぐことが困難なため、溶液中の分子拡散系に匹敵する高い UC 効率を示す固体系 TTA-UC 材料は未だに見出されていない (Fig. 2)。本研究では、アクセプターの排除体積を分子レベルで制御する手法を開発した。三重項ドナーを含む結晶系で UC 特性を調べたところ、低強度の光照射下で高い UC 効率を示すドナー・アクセプター対を見出した。発表では分子構造とその設計戦略、光学特性の詳細について議論する。



嵩高い置換基を導入したアントラセン誘導体における高効率フォトン・アップコンバージョン

(九大工¹・九大院工²・九大 CMS³・九大 K-NETs⁴・JST ACT-X⁵) ○宮田 雅己¹・水上 輝市²・佐々木 陽一^{2,3,5}・君塚 信夫^{2,3,4}

Highly Efficient Photon Upconversion in Molecular Volume-engineered Anthracene Derivatives (¹Sch. Eng., Kyushu Univ., ²Grad. Sch. Eng., Kyushu Univ., ³CMS, Kyushu Univ., ⁴K-NETs, Kyushu Univ., ⁵JST ACT-X) ○Masaki Miyata¹, Kiichi Mizukami², Yoichi Sasaki^{2,3,5}, Nobuo Kimizuka^{2,3,4}

Triplet-triplet annihilation-based photon upconversion (TTA-UC) can convert lower energy photons into higher energy photons under weak excitation intensity, such as sunlight. This TTA-UC scheme utilizes a triplet sensitizer (donor) and acceptor, which generates a higher energy singlet via TTA. Here, the optimization of intermolecular interaction, as well as their energy levels, is essential. Recently, introducing bulky substituents into acceptor molecules has been reported to suppress excimer formation and improve UC efficiency.^[1,2] However, the design guidelines for optimizing intermolecular electronic interactions remain unclear. In this study, we systematically synthesized anthracene derivatives with bulky substituents and investigated the relationship between excluded volume and UC performances.

Keywords : Photon Upconversion; Triplet-triplet Annihilation; Molecular Volume-engineering; Excimer Formation

三重項－三重項消滅に基づくフォトン・アップコンバージョン (TTA-UC) は太陽光程度の低い励起光強度において低エネルギーの光子を高エネルギーの光子に変換可能な方法論である。TTA-UC は、三重項増感剤（ドナー, D）からのエネルギー移動により生じた発光分子（アクセプター, A）の TTA により励起一重項状態を生成するプロセスであり、それぞれのエネルギー準位と分子間相互作用を制御することが重要である。近年、嵩高い側鎖を持つアクセプター分子においてエキシマー形成の抑制に基づく UC 効率の向上が報告されたが^{1,2)}、分子間距離・配向と電子的相互作用を最適化するための分子設計指針は、未だに得られていない。本研究では、嵩高い tBu 基を導入したアントラセン誘導体を系統的に合成し、排除体積の違いが UC 特性に与える影響を評価した結果について報告する。

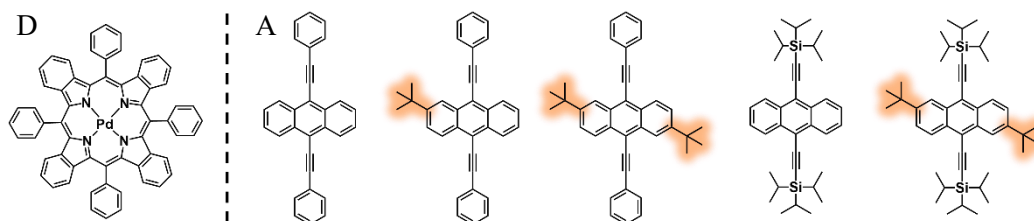


Fig. 1. 本研究で用いた三重項ドナー(D)・アクセプター(A)分子の化学構造

- 1) A. Olesund, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2023**, *145*, 40, 22168–22175.
- 2) C. Ye *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **2019**, *141*, 9578–9584.

Triplet sensitization of a near-infrared emissive Molybdenum complex via singlet fission

(¹Fac. Eng., Kyushu Univ., ²Grad. Sch. Eng., Kyushu Univ., ³Grad. Sch. Sci., Kyushu Univ., ⁴CMS, Kyushu Univ., ⁵JGU, ⁶K-NETs, ⁷JST-ACT-X) ○Percy Gonzalo Sifuentes Samanamud¹ • Adrian Sauer⁵ • Ilias Papadopoulos² • Ami Takada³ • Aki Masaoka² • Yuta Sawada² • Yuya Watanabe² • Kiichi Mizukami² • Kiyoshi Miyata³ • Ken Onda³ • Katja Heinze⁵ • Yoichi Sasaki^{2,4,7} • Nobuo Kimizuka^{2,4,6}

Keywords: Singlet Fission; Molybdenum complex; Triplet exciton harvesting; Tetracene derivatives

Singlet fission (SF) is a multiple exciton generation process that multiplies one singlet exciton into two triplet excitons in specific organic molecules. This mechanism has attracted significant interest for its potential to enhance the efficiency of photovoltaic devices and light-emitting diodes.¹ However, practical applications beyond these applications remain undeveloped due to the scarcity of chromophores satisfying the energy alignments ($E(S_1) > 2E(T_1)$) and no practical means to demonstrate photon multiplication based on the SF process.

In this study, we developed a new methodology of SF-based photon multiplication that employs a near-infrared emissive molybdenum complex, *mer*-MoCl₃(ddpd),² whose energy levels can be precisely tuned via ligand design. As part of our approach, TIPS-tetracene dimers were synthesized as SF hosts capable of undergoing intramolecular SF, followed by efficient triplet energy transfer. Unlike precedent efforts, the proposed system demonstrates successful SF and subsequent triplet energy harvesting by the emissive chromophore in the solution state.

This presentation will explore the unique properties of this molybdenum complex and its role in optimizing SF-based sensitization efficiency in solution-phase systems, providing insights into its potential for advancing energy conversion technologies.

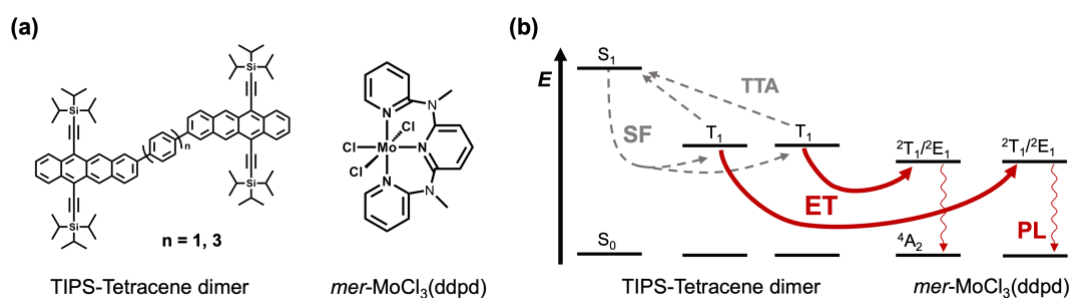


Fig. 1 (a) Chemical structure of TIPS-Tetracene dimers and *mer*-MoCl₃(ddpd) and (b) schematic diagram of triplet sensitization via SF.

- 1) M. B. Smith et al., *Chem. Rev.*, **2010**, 11, 6891–6936.
- 2) W. R. Kitzmann et al., *Inorg. Chem.*, **2023**, 62, 15797–15808.

ペリレンジイミド液晶材料の電場誘起円偏光発光(ECPL)スイッチング

(¹ 近大院総合理工・² 立命館大生命科学・³ 大阪技術研) ○鈴木 太哉¹, 金子 光佑², 花崎 知則², 静間 基博³, 今井 喜胤¹

Electric-field circularly polarized luminescence (ECPL) properties of perylene diimide liquid crystal materials (¹*Graduate School of Science and Engineering, Kindai University*, ²*Department of Applied Chemistry College of Life Sciences, Ritumeikan University*, ³*Osaka Research institute of Industrial Science and Technology*)○Daiya Suzuki,¹ Kosuke Kaneko², Tomonori Hanasaki², Motohiro Shizuma³, Yoshitane Imai¹

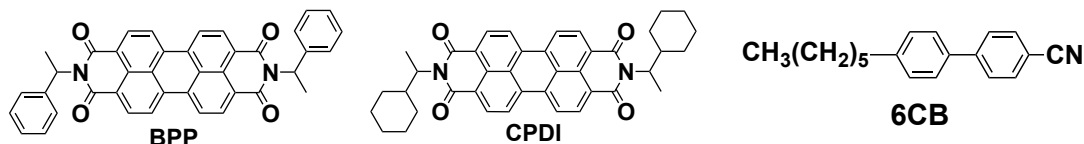
Perylenediimide luminophores **BPP** and **CPDI** were prepared and dissolved in 6CB liquid crystal to prepare liquid crystal devices.

The circularly polarised luminescence (CPL) switching characteristics were evaluated under electric field. At 0 V, the **BPP/6CB** and **CPDI/6CB** liquid crystal devices emitted CPL with an anisotropy factor ($|g_{CPL}|$) of 0.2 and 0.4 at the maximum CPL wavelength (λ_{CPL}) 550 nm and 544 nm, respectively. When a voltage of 30 V was subsequently applied, a CPL intensity was significantly decreased, indicating successful CPL ON-OFF switching by an external electric field.

Keywords : *chiral; circularly polarized luminescence; electric field; liquid crystal; perylene diimide*

当研究室ではこれまでに、光学活性な **BPP** および **CPDI** を合成し¹⁾、**5CB** 液晶との液晶デバイスの作成に成功している²⁾。

本研究では、光学活性な **BPP** および **CPDI** を用い、**6CB** 液晶に溶解、液晶デバイスを作成し、その電場円偏光発光(ECPL)特性について検討した。



その結果、0V で **BPP/6CB** 液晶デバイスでは極大 CPL 波長 (λ_{CPL}) 550 nm、**CPDI/6CB** 液晶デバイスでは 544 nm において、異方性因子($|g_{CPL}|$) 0.2、0.4 で、それぞれ CPL を発した。続いて、30V の電圧を印加したところ、興味深いことに、CPL 強度の大幅な減少が観測され、外部電場による CPL ON-OFF スwitchングに成功した。

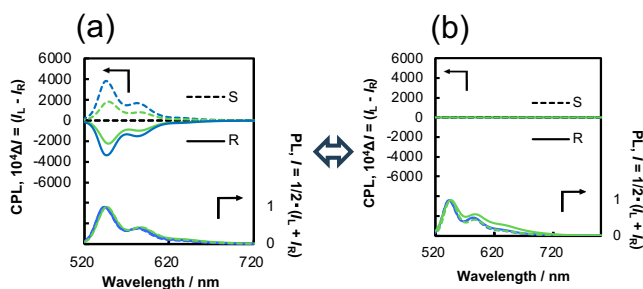


Figure 1. CPL and PL spectra at (a) 0V and (b) 30V of (R)(S)-**BPP** (green) and (R)(S)-**CPDI** (blue) in 6CB (conc. 1.0×10^{-2} M). Dotted and Solid line is (R) and (S)-form, respectively.

- 1) *Rsc Advances*, **2019**, 9, 1976-1981. *Tetrahedron*, **2019**, 75, 2944-2948.
- 2) *ChemPhotoChem*, **2024**, 8, e202300224.

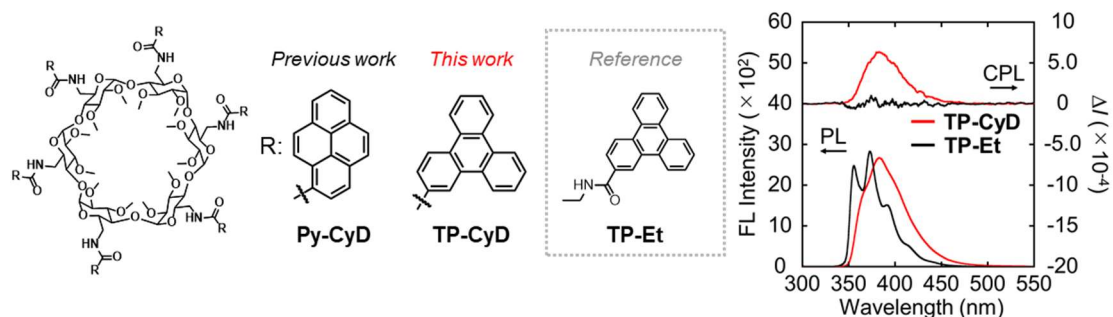
α -シクロデキストリンへのトリフェニレン修飾による円偏光発光特性の強制発現機構の解明

(阪大院工) ○高司 健太郎・重光 孟・山田 慎太郎・酒谷 朋宏・森 直・木田 敏之
 Forced expression mechanism of circularly polarized luminescence property in an α -cyclodextrin with multiple triphenylene units (*Graduate School of Engineering, Osaka University*), ○Kentarō Takaji, Hajime Shigemitsu, Shintaro Yamada, Tomohiro Sakatani, Tadashi Mori, Toshiyuki Kida

Circularly polarized luminescence (CPL) holds potential for various applications such as 3D displays and biosensing. Bright CPL-active organic molecules with high anisotropy have been intensely required. In this context, studies on the CPL properties of various chiral molecules have been performed. Our group has successfully developed cyclodextrin (CyD) derivatives featuring multiple pyrenyl groups, exhibiting robust CPL properties (e.g., g_{lum} : 1.2×10^{-2} , Φ =0.39). However, the chromophore was limited to pyrene. In this study, we synthesized triphenylene modified α -cyclodextrin (TP-CyD) and evaluated its CPL properties (g_{lum} : 3.6×10^{-3} , Φ =0.06). In this presentation, we will report the mechanism of CPL expression in TP-CyD.

Keywords : Circularly Polarized Luminescence; Chirality; Chiroptical Properties; Cyclodextrin; Polycyclic Aromatic Compounds

円偏光発光 (CPL)は3Dディスプレイやバイオセンシングなどの様々な分野への応用が期待されており、高輝度かつ高異方性の CPL 材料が求められている。分子設計の柔軟性の観点から、CPL 有機分子が注目されており、ビナフチルやヘリセン骨格などを有する様々なキラル分子に関する研究が行われてきた。我々はシクロデキストリン(CyD)環上に複数のピレンを修飾し、空間的に制限されたエキシマーを形成させる設計により、優れた CPL 特性 (g_{lum} : 1.2×10^{-2} , Φ =0.39) を実現した¹⁾。しかしながら、これまで用いた色素はピレンに限定されていた。本研究では、この分子設計をトリフェニレン(TP)に展開し、強制的にエキシマーを形成させ CPL を発現させることに成功した(g_{lum} : 3.6×10^{-3} , Φ =0.06)。本発表では、TP-CyD の CPL 特性について詳細な機構を報告する。



1) H. Shigemitsu, K. Kawakami, Y. Nagata, R. Kajiwarra, S. Yamada, T. Mori, T. Kida, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, 61, e202114700.

トリアジンコアカルバゾール dendrimer の輻射・無輻射遷移における振電相互作用

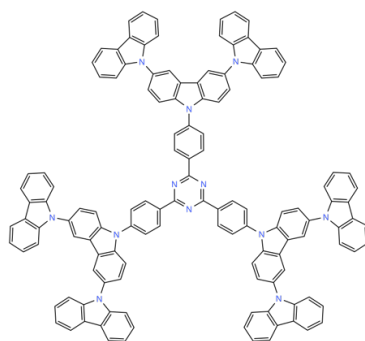
(京大福井セ¹・京大工²・京大院工³・九大院総理工⁴・九大先導研⁵) ○若林 未己^{1,2}・大田 航^{1,3}・安楽 滉允⁴・アルブレヒト 建⁵・佐藤 徹^{1,3}

Vibronic Coupling in Radiative and Nonradiative Transitions of Triazine-Cored Carbazole Dendrimers (¹*Fukui Institute for Fundamental Chemistry, Kyoto Univ.*, ²*Faculty of Engineering, Kyoto Univ.*, ³*Graduate School of Engineering, Kyoto Univ.*, ⁴*Interdisciplinary Graduate School of Engineering Sciences, Kyushu Univ.*, ⁵*Institute for Materials Chemistry and Engineering, Kyushu Univ.*) ○Mio Wakabayashi,^{1,2} Wataru Ota,^{1,3} Kosuke Anraku,⁴ Ken Albrecht,⁵ Tohru Sato^{1,3}

Triazine-cored carbazole dendrimers, which show thermally activated delayed fluorescence, are used as luminescent materials for light-emitting electrochemical cell. A theoretical understanding of photophysical processes for luminescent materials is important in molecular design because quantum efficiency depends on the radiative and nonradiative transition rate constants. In this study, we used triazine-cored carbazole dendrimers to theoretically investigate vibronic structures that contribute to the photophysical processes. The density functional theory calculations were performed at the M06-2X/3-21G level of theory, using Gaussian 16 Revision C.01. The calculated fluorescence spectrum well reproduced the lineshape of the experimental spectrum.

Keywords : *Light-Emitting Electrochemical Cell; Vibronic Coupling; Nonradiative Transition; Intersystem Crossing; Dendrimer*

トリアジンコアカルバゾール dendrimer は熱活性型遅延蛍光を示し、電気化学発光セルの発光材料として検討されている¹⁾²⁾。量子収率は輻射・無輻射遷移速度定数に依存するため、光物理過程の理論的理解は分子設計において重要である。本研究では、トリアジンコアカルバゾール dendrimer を用いて、光物理過程に寄与する振電構造を理論的に特定した。計算は密度汎関数理論に基づき、計算方法は M06-2X/3-21G、プログラムは Gaussian 16 Revision C.01 を用いた。計算による蛍光スペクトルは実験スペクトルの線形を再現した。



- 1) L. M. Cavinato *et al.*, *Adv. Funct. Mater.* **2023**, 33, 2302483.
- 2) K. Albrecht *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54, 5677.

無機ナノ結晶表面に配位したペリレンモノイミドの高励起状態ダイナミクス

(立命館大生命科学¹・JST さきがけ²) ○佐藤瑞季¹・吉岡大祐¹・永井邑樹¹・小林洋一^{1,2}

Higher excited-state dynamics of perylene monoimide coordinated to the surface of inorganic nanocrystal surfaces (¹College of Life Sciences, Ritsumeikan Univ., ²PRESTO JST) ○Mizuki Sato,¹ Daisuke Yoshioka,¹ Yuki Nagai,¹ Yoichi Kobayashi^{1,2}

Higher excited states of organic molecules typically deactivate rapidly; however, if ultrafast electron transfer can be induced, these high-energy states can be exploited. Recently, we achieved efficient electron transfer from higher-excited states in perylene bisimide coordinated to semiconductor nanocrystals (NCs)¹⁾. Here, we synthesized a composite nanomaterial by coordinating perylene monoimide to insulating hafnium oxide (HfO₂) NCs and investigated its higher excited state dynamics using transient absorption spectroscopy (Fig. 1a).

Keywords : *electron transfer, hafnium oxide, higher excited state, insulators, femtosecond transient absorption spectroscopy*

有機分子の高励起状態は通常迅速に失活するが、超高速の電子移動を発現できれば、高エネルギー状態を活用できる可能性がある。近年我々は、半導体ナノ結晶(NCs)に配位したペリレンビスイミドにおいて、高励起状態からの高効率な電子移動を実現した。本研究では、電子移動によって得られる電位をさらに高めるため、ペリレンモノイミド(PMI)を絶縁体である酸化ハフニウムナノ結晶(HfO₂) NCs に配位させた複合ナノ材料(PMI-HfO₂)を合成し、その高励起状態ダイナミクスを解析した(Fig. 1a)。

HfO₂ NCs は楕円体形状であり、長軸、短軸の平均長さはそれぞれ 7.1, 4.2 nm であった。520 nm のパルス光で励起したクロロホルム中の PMI-HfO₂ の過渡吸収スペクトルは、基底状態のブリーチと誘導放出に由来する負のシグナルと、S₁ 状態からの吸収に由来する正のシグナルを示した(Fig. 1b)。PMI-HfO₂ の過渡吸収スペクトルは PMI 単体と類似しており、PMI と HfO₂ NCs の相互作用は小さいと考えられる。PMI の高励起状態ダイナミクスの詳細は、当日発表する。

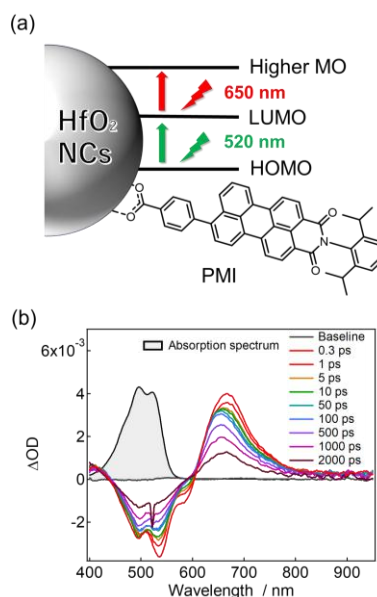


Fig. 1 (a) Schematic of stepwise excitation of PMI-HfO₂. (b) Absorption and transient absorption spectra of PMI-HfO₂ in chloroform excited at 520 nm.

1) D. Yoshioka, D. Fukuda, Y. Kobayashi, *Nanoscale*. **2024**, *13*, 1823.

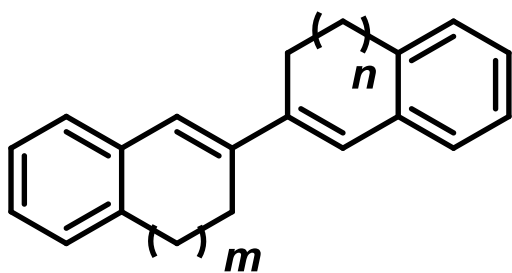
橋かけ 1,3-diene 誘導体の環構造と凝集誘起発光性の相関

(科学大¹) ○小西 謙成¹・鶴巻 英治¹・小西 玄一¹

Relationship between ring structure and aggregation-induced luminescence properties of bridged 1,3-diene derivatives (¹*Institute of Science Tokyo*) ○Kensei Konishi,¹ Eiji Tsurumaki,¹ Gen-ichi Konishi,¹

Aggregation-induced emission (AIE) luminogens have been applied to solid-state luminescent materials, imaging dyes, and chemical sensors. In this study, we have synthesized bridged 1,3-diene derivatives (BDPBs) by introducing two bridged ring structures^{1,2)} into (*E,E*)-1,4-diphenyl-1,3-butadiene (DPB). We have investigated the correlation between the ring structures and AIE properties. BDPB[6,7] and BDPB[7,7] exhibited AIE, because the seven-membered ring structure promoted non-radiative deactivation by twisting around the C=C bond. Notably, BDPB[7,7] underwent inactivation even in poly(methyl methacrylate) dispersion film. *Keywords* : Non-planar π -Conjugated Molecules; Fluorescence; Solid State Luminescence; Aggregation-induced Emission; Cis-trans Photoisomerization

溶液中で消光し、凝集状態で強発光を示す AIE 色素は、その特異な発光スイッチング特性のため固体発光材料やイメージング色素、化学センサーへ応用されている。我々は、(*E,E*)-1,4-Diphenyl-1,3-butadiene (DPB)に 2 つの橋かけ環構造を導入した歪んだ π 共役系を有する橋かけ 1,3-diene 誘導体(BDPBs)を合成し、環構造と凝集誘起発光性の相関を調べた。その結果、BDPB[6,6]は溶液中および多結晶で強発光を示した。一方、7 員環の橋かけ構造が C=C 周りに大きくねじれる無輻射失活を促進したため、BDPB[6,7]および BDPB[7,7]は AIE を示した。特に BDPB[7,7]はポリメチルメタクリレートフィルムに分散された状態でも低量子収率となった。



BDPB[6,6] ($m = 1, n = 1$)
BDPB[6,7] ($m = 1, n = 2$)
BDPB[7,7] ($m = 2, n = 2$)

1) R. Iwai, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, 59, 10566.

2) Y. Shimomura, et al. *Chem. Eur. J.* **2022**, 28, e202201884.

機械的刺激で発生したラジカル種の発光特性に対する磁場効果

(阪大基礎工¹・阪大院基礎工²・東北大金研³・JST 創発⁴・OTRI-Spin 阪大⁵) ○吉田峻¹・松岡 亮太²・木村 尚次郎³・草本 哲郎^{2,4,5}

Magnetic field effects on the luminescence properties of radical species generated by mechanical stimuli. (¹*Sch. of Eng. Sci., Osaka Univ.*, ²*Grad. Sch. of Eng. Sci., Osaka Univ.*, ³*IMR, Tohoku Univ.*, ⁴*JST-FOREST*, ⁵*OTRI-Spin, Osaka Univ.*) ○Shun Yoshida,¹ Ryota Matsuoka,² Shojiro Kimura,³ Tetsuro Kusamoto^{2,4,5}

Luminescent organic radicals exhibit unique properties derived from their open-shell electronic structures, such as magnetoluminescence (ML), a change in the emission spectrum of molecules by magnetic fields.¹ Recently, there have been many reports on the luminescent radicals generated by mechanical stimuli.² External stimuli can cause bond cleavage or electron transfer in closed-shell molecules, which typically produce two radical species (a radical pair). However, the spin-correlated properties based on their interaction remain unexplored. In this study, we synthesized a tetraarylsuccinonitrile derivative **1** and observed ML from the ground solid of **1**, in which diarylacetonitrile radicals **2** were generated *in situ*.

Keywords : Magnetoluminescence; Mechanoluminescence; Spin-correlated optical functions

発光性有機ラジカルはその開殻電子状態に由来し、磁場による発光スペクトル変化(マグネトルミネッセンス、ML) など、スピンと発光が協奏したラジカルならではのユニークな物性を示す¹。また近年、外部刺激に応答して発生したラジカル種の発光が数多く報告され²、発光性ラジカルの研究範囲が広がりつつある。外部刺激に伴う閉殻分子の結合開裂や電子移動は通常2つのラジカル種(ラジカル対)を発生させるが、それらの相互作用に基づくスピン-発光相関物性は未開拓のままである。本研究では、結合開裂に伴い2つの中性ラジカル種を発生させるテトラアリアルスクシノニトリル(TASN)誘導体 **1** (Figure a) を合成し、これに機械的刺激を加えてジアリアルアセトニトリル(DAAN)ラジカル誘導体 **2** を発生させた固体がMLを示すことを明らかにした (Figure b)。当日はその詳細や発現メカニズムについて発表する。

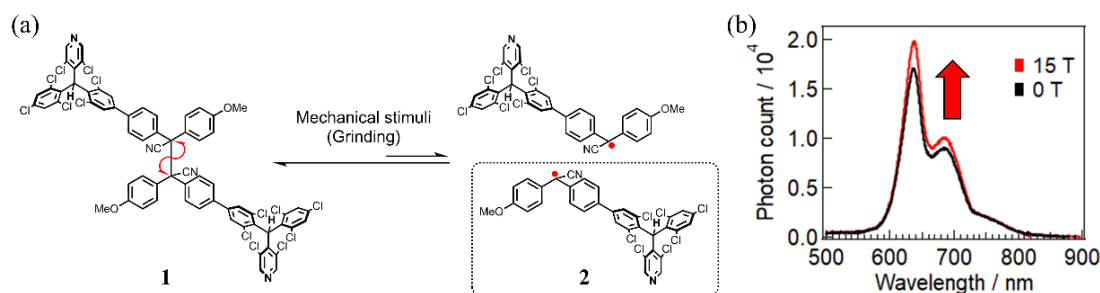


Figure. (a) Equilibrium of **1** and **2**. (b) Emission spectra of the ground solid of **1** under a magnetic field at 4.2 K ($\lambda_{\text{ex}} = 375 \text{ nm}$).

- 1) S. Kimura, T. Kusamoto, S. Kimura, K. Kato, Y. Teki, H. Nishihara, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, 57, 12711–12715.
- 2) T. Yamamoto, A. Takahashi, H. Otsuka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2024**, 97, uoad004.

量子ドットを用いた磁場誘起円偏光発光(CPL)スイッチング

(¹ 近畿大学・² 日本分光株式会社) ○柳橋良彦¹・福地滉太¹・尼崎凌¹・鈴木仁子²・今井喜胤¹

Magnetic field-induced circularly polarised light emission (CPL) switching using quantum dots.
(¹ Kindai University, ² JASCO Corporation) ○Yoshihiko Yanagibashi,¹ Kota Hukuchi,¹ Ryo Amasaki,¹ Satoko Suzuki,² Yoshitane Imai¹

When an external magnetic field was applied to six optically inactive perovskite quantum dot luminophores with different compositions $\text{CH}_3\text{N}_2\text{PbBr}_3$ (PVQD-1), CsPbBr_3 (PVQD-2), $\text{CsPb}(\text{Br}_{0.7}\text{Cl}_{0.3})_3$ (PVQD-3), $\text{CsPb}(\text{Br}_{0.5}\text{Cl}_{0.5})_3$ (PVQD-4), CsPbCl_3 (PVQD-5), and CsPbI_3 (PVQD-6), the magnetic CPL (MCPL) was successfully extracted in solution. Furthermore, when the magnetic field direction was switched, the sign of the MCPL spectrum was reversibly reversed.

Keywords : circularly polarized luminescence (CPL), magnetic field, perovskite, quantum dot, switching

当研究室では、光学不活性なペロブスカイト量子ドットに、1.7 T の外部磁場を印加することによる MCPL の取り出しに成功している。¹⁾

そこでペロブスカイト量子ドット $\text{CH}_3\text{N}_2\text{PbBr}_3$ (PVQD-1), CsPbBr_3 (PVQD-2), $\text{CsPb}(\text{Br}_{0.7}\text{Cl}_{0.3})_3$ (PVQD-3), $\text{CsPb}(\text{Br}_{0.5}\text{Cl}_{0.5})_3$ (PVQD-4), CsPbCl_3 (PVQD-5), CsPbI_3 (PVQD-6) に、198 mT の外部磁場下光励起させたところ、それぞれ緑色、緑色、青色、青色、紫色、赤色の発光を発し、極大 MCPL 波長(λ_{MCPL}) 534、515、472、510、405 および、694 nm の明確な MCPL の取り出しに成功した (Fig. 1)。

そこで、**PQVD-1** を用い、極大 MCPL 波長に対して、時間経過 CPL 測定中、可逆的な磁場の切り替え [S→N (S-up) および N→S (N-up)] を行い、MCPL のスイッチング特性について検討した。その結果、158 mT の外部磁場下、MCPL 波長(λ_{MCPL}) 534 nm において、150 秒間 30 秒毎に 3 回、磁場方向の切り替えを行ったところ、30 秒毎に 3 回の MCPL スペクトルの符号が反転し、可逆的な MCPL 回転方向の切り替えに成功した (Fig. 2)。

- 1) *ChemPhotoChem.*, **2021**, 5, 969. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2024**, e202300621. *Magnetochemistry* **2024**, 10, 39.

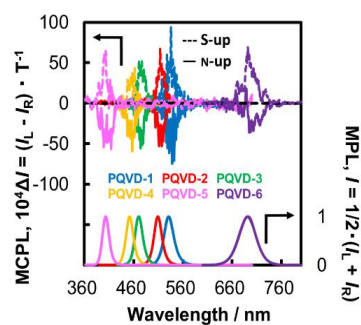


Fig.1. MCPL (upper) and MPL (lower) of PVQD-1 (blue), PVQD-2 (red), PVQD-3 (green) and PVQD-4 (yellow) in toluene and PVQD-5 (pink) in Hexane and PVQD-6 (purple) in Octane under 198 mT magnetic field (1.0×10^{-3} M).

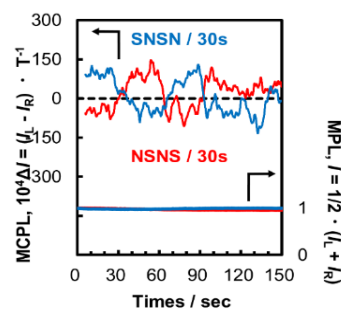


Fig.2 MCPL(upper) and MPL(lower) spectra of PVQD-1 in toluene under 158 mT magnetic field (1.0×10^{-3} M).

配位子間電荷移動特性を活用した発光性二核三重らせん錯体の光学特性チューニング

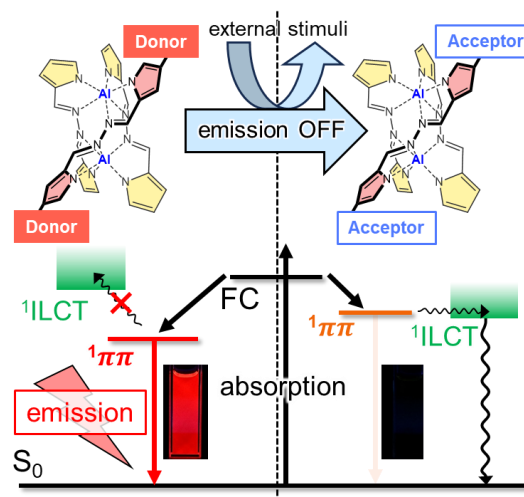
(九大院工¹・九大CMS²) ○小西 悠斗¹・星野 友^{1,2}・小野 利和^{1,2}

Tuning the Optical Properties of Luminescent Dinuclear Triple-Stranded Helicates Utilizing Inter-Ligand Charge Transfer Characteristics (¹ Graduate school of Engineering, Kyushu University, ² Center for Molecular Systems (CMS), Kyushu University) ○Yuto Konishi,¹ Yu Hoshino,¹ Toshikazu Ono,^{1,2}

The development of functional dyes that exhibit changes in optical properties in response to external stimuli have great promise for applications in optical sensing and imaging materials. Recently, we have reported aluminum-based dinuclear triple-stranded helicates (ALPHY) consisted by Schiff base ligands and aluminum ions¹⁻³. The ALPHYs exhibit luminescence color changes by electronic states of the three ligands, and we have clarified that intramolecular charge transfer (ICT), and inter-ligand charge transfer (ILCT) significantly affected their optical properties. In this study, we synthesized complexes that exhibit significant changes in emission color and intensity by altering the electronic states of the ligands through external stimuli. We will discuss optical properties and luminescence mechanism in detail.

Keywords : sensing, inter-ligand charge transfer, excited-state dynamics, multinuclear helicate, aluminum complexes

外部刺激に応答して光学特性が変化する機能性色素の開発は、光学センサやイメージング材料への応用が期待されている。近年、我々は Schiff 塩基配位子とアルミニウムイオンから錯形成される発光性二核三重螺旋錯体(ALPHY)を報告した¹⁻³。ALPHY は、3 つの配位子の電子状態を調整することで発光変化を生じ、また分子内電荷移動(ICT)や配位子間電荷移動(ILCT)がその発光特性に影響を与えることを明らかにしてきた。本研究では、配位子の電子状態を外部刺激で変化させることにより、発光色や発光強度を大きく変化させる新材料の創製に取り組んだ。本発表では光学特性と発光メカニズムについて詳細に議論する。



Acknowledgement

This study is supported by MEXT Program (Data Creation and Utilization-Type Material Research and Development Project Grant Number JPMXP1122714694) and JST SPRING (Japan Grant Number JPMJSP2136).

1) T. Ono *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2021**, 60, 2614. 2) K. Ueno, Y. Konishi, T. Ono *et al.*, *Inorg. Chem.*, **2024**, 63, 6296. 3) Y. Konishi, Y. Hoshino, T. Ono *et al.*, *Inorg. Chem.*, **2024**, 63, 11716.

磁場誘起第3世代円偏光有機発光ダイオードの開発

(¹近畿大・²大阪公立大) ○小野 純護¹・米田 啓馬²・八木 繁幸²・今井 喜胤¹

Development of magnetic-field-induced third-generation circularly polarized organic light-emitting diodes (¹Kindai University, ²Osaka Metropolitan University) ○Jungo Ono,¹ Keima Yoneda,² Shigeyuki Yagi,² Yoshitane Imai.¹

In this study, we have investigated the MCPL and MCPEL properties of two different achiral TADF molecules, 4CzIPN-Ph and 4CzBN, by applying an external magnetic field. First, MCD spectra of 4CzBN in chloroform (CHCl₃) solution were measured and the Cotton effect was successfully observed. Furthermore, MCPL spectra of 4CzBN were also measured in CHCl₃ solution, and MCPL was successfully observed at a maximum MCPL wavelength of 456 nm and with a magnetic anisotropy factor (g-value) of 4.0×10^{-4} (T⁻¹). MCPEL were also successfully obtained from OLEDs containing these TADF molecules by applying an external magnetic field.

Keywords: *chiral; circularly polarized organic light-emitting diodes (CP-OLED); magnetic circularly polarized luminescence (MCPL); magnetic circularly polarized electroluminescence (MCPEL); thermally activated delayed fluorescence (TADF)*

発光効率が高く分子設計により特異的な機能を付与できる機能性有機発光体や円偏光発光 (CPL)特性を有する有機発光体が注目されている。中でも近年、発光分子として熱活性化遅延蛍光(TADF)分子が期待されている。当研究室では、アキラルな TADF 分子 4CzIPN を用いた OLED において、磁気円偏光電界発光(MCPEL)の取り出しに成功している。¹⁾

本研究では、2種類のアキラルな TADF 分子 4CzBN と 4CzIPN-Ph を用い、外部磁場を印加することによる MCPL および MCD 特性、さらに、これら TADF 分子を発光層に用いた OLED を作成し、MCPEL 特性の発現について検討した。4CzBN を Chloroform(CHCl₃)溶液

中、MCD 測定を行ったところコットン効果を観測することに成功した。さらに CHCl₃ 溶液中 MCPL を測定したところ、極大 MCPL 波長 456 nm、磁気異方性因子(g 値) 4.0×10^{-4} (T⁻¹) で MCPL の取り出しに成功した

[Fig. (a)]。さらに、これら TADF 分子を用いた OLED において、外部磁場を印加することにより MCPEL の

取り出しに成功した[Fig. (b)]。4CzIPN-Ph に関しては、当日報告する。

1) *Front. Chem.*, **2023**, 11, 1281168.

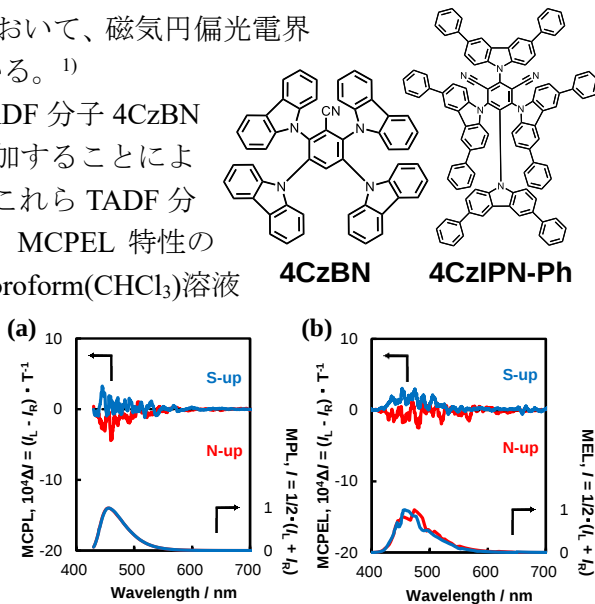


Fig. (a) MCPL and MPL in CHCl₃ and
(b) MCPEL and MEL spectra of 4CzBN at 1.7 T.

対称キラルピレン誘導体のエキシマー形成とそのキロプティカル特性

(阪大工) ○中根 晴太・重光 孟・木田 敏之・森 直

Excimer Formation and Chiroptical Properties of Symmetric Chiral Pyrene Derivatives (*Osaka University*) ○Hareta Nakane, Hajime Shigemitsu, Toshiyuki Kida, Tadashi Mori

Recently, circularly polarized luminescence (CPL) has attracted much attention. In this study, we focus on the excimer luminescence of chiral symmetric pyrene derivatives by condensation of pyrene with small organic molecules. At low concentrations, the pyrene showed circularly polarized monomer emission with dissymmetry factor (g_{lum}) of an order of 10^{-3} . At higher concentrations, broad luminescence from excimer and CPL with a sign corresponding to assumed molecular orientation in the long wavelength region (510 nm) were observed. In the excimer emission, a relatively stronger CPL with g_{lum} value of an order of 10^{-2} was observed. We also report temperature dependance on these optical and chiroptical properties.

Keywords : Circularly Polarized Luminescence, Excimer Emission, Dissymmetry Factor

近年、円偏光発光(CPL)が注目されており、優れた CPL 特性を示す材料の研究が構造有機化学をはじめとする様々な分野で進められている。本研究ではピレンのエキシマー発光に注目し、ピレンに有機低分子をラダー型に縮合したキラルな対称ピレン誘導体を合成し、その光学特性を検討した。下記 NP は、低濃度ではモノマー発光を示すが、その CPL は 10^{-3} オーダーの非対称性因子(g_{lum})であった。高濃度においては長波長領域(510 nm)にエキシマー形成に伴うブロードな発光とともに、想定する分子配向に相当する符号の CPL が観測された(**Figure 1**)。本エキシマー発光はその合成の簡便さにもかかわらず 10^{-2} オーダーの良好な g_{lum} 値を示した。発表ではこれらの光学およびキロプティカル特性の温度効果についても報告する。

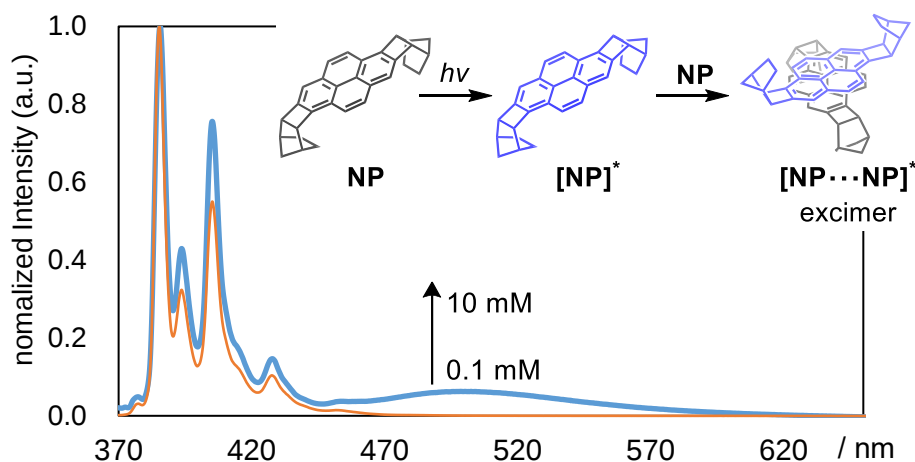


Figure 1. ノルボルネン縮合したピレン誘導体 NP のエキシマー形成

Synthesis and photophysical properties of pentacene triangular macrocycle

(¹Faculty of Science and Technology, Keio University) ○Tu T. Do,¹ Hayato Sakai,¹ Taku Hasobe,¹

Keywords: Triangular macrocycle, Singlet Fission, Supramolecular assembly, Pentacene

Triangular-shaped molecules are a class of macrocycles that has been widely studied.¹ Rigid triangular macrocycles composed of organic chromophores substituted with aliphatic chains can form controllable supramolecular networks. These networks can introduce novel functionalities for applications in optoelectronics and energy conversion. Singlet fission (SF) is a multi-exciton generation process that generates two individual triplet excitons ($T_1 + T_1$) from a correlated triplet exciton pair (TT) in two nearby molecules after one-photon absorption ($S_1 + S_0$). The long-lived triplet excitons can enable us to demonstrate efficient intermolecular exciton diffusion by molecular assembly in thin film.² Pentacene is one of the typical candidates that satisfies the energy matching conditions for the occurrence of SF.³ In this work, pentacene units were newly introduced into a triangular macrocycle system with suitable aliphatic chains for supramolecular assemblies (Fig. 1).

Two pentacene moieties are successfully introduced through a series of reactions in combination with dialkoxy benzene linkers. These long alkyl chains were also introduced in the linkers and can easily be modified in the synthetic of the starting material.⁴ The supramolecular formations can be controlled for intermolecular exciton transport by carefully designing the chain lengths. Moreover, the triangular pentacene dimer $\text{Tri}(\text{Pc})_2$ synthesis can be a prospective synthetic route for the synthesis of other shape-persistent pentacene derivatives that would potentially have inquisitively singlet fission properties.⁵

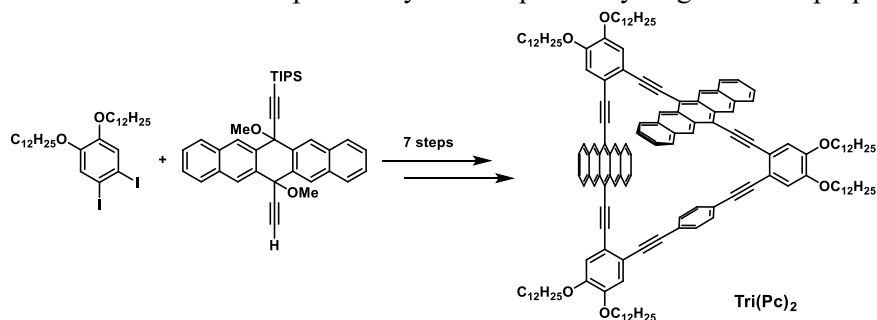


Figure 1. Synthetic strategy of triangular pentacene dimer

- (1) Wang, Y.; Wu, H. et al. *Acc Chem Res* **2021**, *54*, 2027–2039.
- (2) He, G.; Yablon, L. M. et al. *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144*, 3269–3278.
- (3) Hayasaka, R.; Sakai, H.; Hasobe, T. et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2024**, *63*, e202315747.
- (4) Tahara, K.; Furukawa, S. et al. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 16613–16625.
- (5) Chen, S.; Yan, Q. et al. *Org. Lett.* **2010**, *12*, 4784–4787.

テトラカチオン性ピレン誘導体のナノシート上での発光増強メカニズムの解明

(都立大都市環境¹・都立大湾都市環境²・北見工大工³・都立大水素エネルギー社会構築推進研究セ⁴) ○広瀬 歩香¹・山科 真紀子²・田原 諒紀²・大谷 優太³・嶋田 哲也²・石田 玉青^{2,4}・高木 慎介^{2,4}

Investigation on Emission Enhancement Phenomena by Adsorption of Tetracationic Pyrene Derivatives on Clay Nanosheets (¹*Fac. of Urb. Env. Sci., Tokyo Metropolitan Univ.*, ²*Grad. Sch. of Urb. Env. Sci., Tokyo Metropolitan Univ.*, ³*Eng., Kitami Inst. Tech.*, ⁴*ReHES, Tokyo Metropolitan Univ.*) ○Honoka Hirose,¹ Makiko Yamashina,² Yoshinori Tahara,² Yuta Ohtani,³ Ishida Tamao,^{2,4} Shinsuke Takagi^{2,4}

We have studied nanosheet-dye composites, in which cationic dye molecules are adsorbed on anionic clay nanosheets and have reported surface-fixation-induced emission (S-FIE) phenomena caused by the adsorption of dyes on nanosheets. In this presentation, the photochemical properties of clay nanosheet-Py⁴⁺ (1,3,6,8-tetrakis(N-methylpyridinium-3-yl)pyrene tetrachloride) composite will be reported. The synthesized Py⁴⁺ (Fig. 1) was added to water and clay nanosheet (synthetic clay mineral, Sumecton SA[Kunimine Industries]) dispersion, and the absorption and fluorescence spectra were measured (Fig. 2). Compared to Py⁴⁺ in water, the SSA-Py⁴⁺ complex showed a redshift of the maximum absorption wavelength and an increase in luminescence intensity (S-FIE). The luminescence enhancement mechanism of SSA-Py⁴⁺ complexes is discussed and the possibility of transition-type inversion is found.

Keywords : Pyrene; Clay Mineral; Clay Nanosheet; Photochemistry; Emission Enhancement

当研究室では、アニオン性粘土ナノシートにカチオン性色素分子を吸着させた、ナノシート-色素複合体について研究しており、ナノシートに色素を吸着させたことによる発光増強現象 (Surface-Fixation Induced Emission, S-FIE) を数多く報告してきた。本発表では、テトラカチオン性ピレン誘導体 Py⁴⁺ (1,3,6,8-tetrakis(N-methylpyridinium-3-yl)pyrene tetrachloride) および粘土ナノシート-Py⁴⁺複合体の光化学特性について報告する。

合成した Py⁴⁺ (Fig. 1) を水中および粘土ナノシート (合成粘土鉱物, スメクトン SA) 分散液中に添加し、吸収・蛍光スペクトルを測定した (Fig. 2)。水中と比較して、SSA-Py⁴⁺複合体では、極大吸収波長の長波長シフトと発光強度の増大 (S-FIE) を示した。SSA-Py⁴⁺複合体の発光増強メカニズムについて、発光寿命、発光量子収率、量子化学計算等から総合的に議論した結果、最低励起状態の遷移の型の切り替えが起きている可能性を見出した。

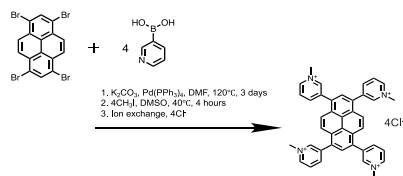


Fig. 1 Py⁴⁺の反応スキーム

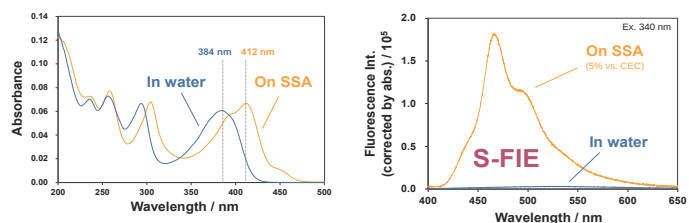


Fig. 2 水中および粘土水溶液中における Py⁴⁺のスペクトル (左: 吸収スペクトル、右: 定常蛍光スペクトル)