

磁場による結晶内分子配向制御 Magnetic control of crystal structures

岩手大・工 清水 健司, 横田 政晶, 本城 幸
東北大・金研 高橋 弘紀

K. Shimiz¹, M. Yokota¹, S. Honjo¹, K. Takahashi²

¹Faculty of Engineering, Iwate University

²Institute for Materials Research, Tohoku University

1. はじめに

有機発光固体の応用は有機 LED などに代表されるように多岐にわたり、現在注目されている。有機化合物の固相発光の機構解明は基礎研究、応用研究のどちらにおいても重要である。これらの発光特性を制御するには、構成分子の化学修飾がもっとも一般的なアプローチ方法である。しかしながら、その成功例は少ない。そのなかで、化学反応を介さず結晶分子パッキングを変えることで発光特性を制御する方法がある。

我々は 2,2':6',2''-terpyridine (terpy) に注目した (Figure 1)。terpy は長寿命なりん光特性を有する興味深い物質である。冷凍エタノール溶媒中、77 K でりん光寿命が約 2.1 秒であったことが報告されている ($\lambda_{em} = 280, 240 \text{ nm}$)。この物質は結晶状態での長寿命のりん光発生が期待されている。現在までに terpy については斜方晶と単斜晶の二つの結晶構造が報告されている。それぞれ、トルエン溶媒とトルエン-ヘキサン混合溶媒から結晶化されている。しかしながらこの条件でも単斜晶を得る事は非常に困難であり、本研究においては再現できなかつた。この構造への溶媒効果は興味深いが、結晶の物理的特性の詳細についてはほとんど議論されていない。

本研究では磁場を用いた terpy の二つの多形の制御に関する新しい方法を示し、磁場制御可能な有機りん光材料の開発の可能性について議論した。

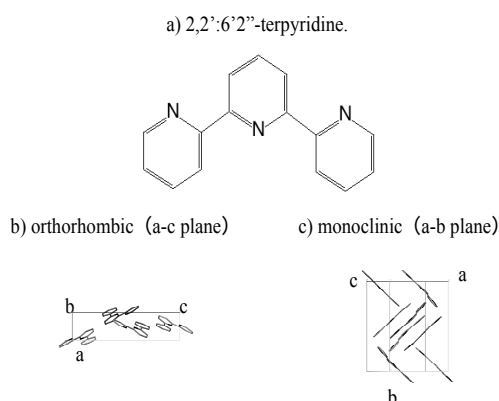


Fig.1 a)A chemical schematic and b,c)X-ray crystallographic pictures of terpy crystals

2. 実験

2-1. 超伝導マグネット

0-10 T の実験は JMTD-10T100M (Japan Magnet Technology, Inc.)、10-15 T の実験は 15T-CSM (住友重機 (株)) の冷凍機冷却超伝導マグネット中で行った。超伝導マグネットは作業領域であるボアの中にジャケット型恒温装置を取り付け、外部から循環水を用いて実験系の温度コントロールを行った。晶析実験は垂直磁場中の磁場中心に固定したサンプル瓶の中で行った。ジャケット型恒温槽中の温度はどの位置でも均一である事は確認済みである。

2-2. 試料調製

terpy (純度 98%) は Sigma-Aldrich のものを未調製で使用した。結晶は terpy 1 g をトルエン溶媒 50 ml に 353 K で速やかに溶解後、サンプル瓶に移し、穴の空いたアルミ箔でふたをし、313 K で溶媒を蒸発しながら得た (蒸発速度: 5 ml/day)。このとき 0-14 T 垂直磁場下で実験を行い、5 日間連続で磁場を照射し、結晶を得た。

また、結晶の析出挙動を考察するため、10 T の磁場を連続で照射し、析出結晶を 1 日後、5 日後、10 日後に採取する実験を行った。

2-3. 粉末 X 線回折 (PXRD)

作製した結晶の構造変化を確認するため、粉末 X 線回折 PXRD (RINT-2000, Rigaku) を用いた。線源は CuK α を用いた。そのデータを参考文献の単斜晶と斜方晶のデータと比較し多形の同定を行った。質量分率、格子定数の算出はパターンフィッティングソフトウェア RIETAN-2000 を用いた。質量分率はリートベルト解析で精密化した尺度因子が各成分の物質質量に比例することから、これから求めた。

2-4. UV 分光測定

結晶の室温りん光寿命の確認には UV 分光器 (FP-6500, 日本分光 (株)) を用いた。励起波長は 355 nm で測定を行った。測定は各条件で得られた単結晶、混合状態で得られた場合もその中から単斜晶を選び出し、試験管の中に入れ室温と液体窒素温度下で行った。比較のためにエ

タノールに terpy を溶解し、それを液体窒素で凍結させたものの発光測定も行った。

りん光寿命の測定は以下のように行った。装置の光源にはシャッターがついており、そのシャッターが開き、試料に UV 光が照射される。その後素早くシャッターが閉まる。そこから時間に対する検出される特定波長の光強度を測定した。このとき試料を入れずに測定した純粋な光源の消光時間と、りん光固体試料の消光時間との差をりん光寿命とした。

3. 結果と考察

磁場外と磁場下で結晶を析出、成長させた terpy 結晶の PXRD 測定を行った結果を **Figure 2** に示す。結果は 3 T 以下の磁場強度下で結晶を析出させても、その析出結晶の多形変化への磁場の影響は確認できず、斜方晶のピークのみが確認された。しかしながら、5 T 以上の PXRD パターンには明らかに斜方晶以外に単斜晶のピークもみられた。このことから、磁場により結晶多形が変化する事が確認された。この単斜晶の各磁場強度における析出結晶中の質量分率を求めた結果、3 T 以下でほぼ単斜晶の析出はみられず、5T 以上で単斜晶が 8 割程度、14 T でほぼ 10 割であることがわかった。

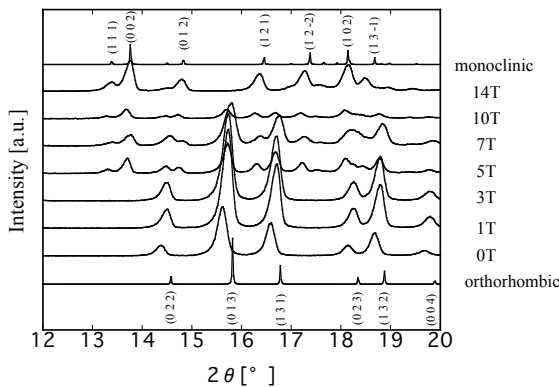


Fig.2 Powder XRD patterns of terpy solids. Simulated powder XRD patterns of the monoclinic and orthorhombic polymorph calculated from their crystallographic data

一般に terpy のような芳香環を有する物質 (Figure 1) が磁場中で磁束方向に対して環を垂直に存在した場合、磁束方向とは逆方向に環電流が発生するとされている。そのため、芳香環を有する物質はこの現象をさけるように磁束方向に対して芳香環平面を平行にしようとする傾向がある。この事を考えた場合、斜方晶は c-a 面方向からみた場合、芳香環が最も奥行き方向に対して平行となり、その角度は 13.06° となる。一

方、単斜晶は a-b 面方向から見た場合に奥行き方向に対して芳香環の角度を約 5° 以内に収める事が出来る。この構造の違いにより磁場下で結晶を析出させた場合、より安定的に存在できる単斜晶が優先的に析出してきたのではないかと考えた。

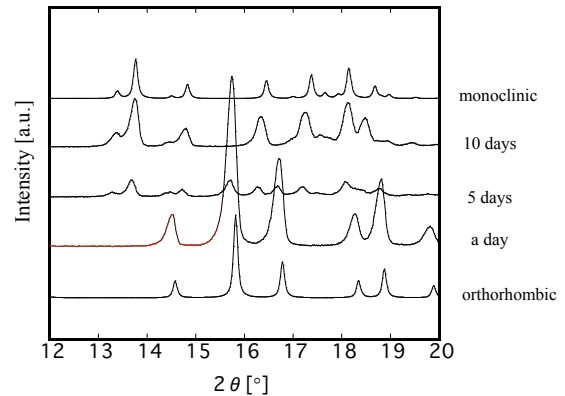


Fig.3 Change of the crystal structure between the difference crystallization period (evaporation rate : 5 ml/day) at 10 T

10 T で析出した結晶の経時構造変化を **Figure 3** に示す。構造を比較していくと、1 日後に採取した結晶は斜方晶である事が確認された。そして 5 日後には斜方晶と単斜晶が混合している状態で得られている事が確認された。そして 10 日後では terpy 結晶はほぼ単斜晶のみである事が確認された。これらの結果から、磁場印加中に析出した結晶は初期核の時点で斜方晶として析出している可能性があり、それが磁場の影響により単斜晶へ転移していくことが考えられた。

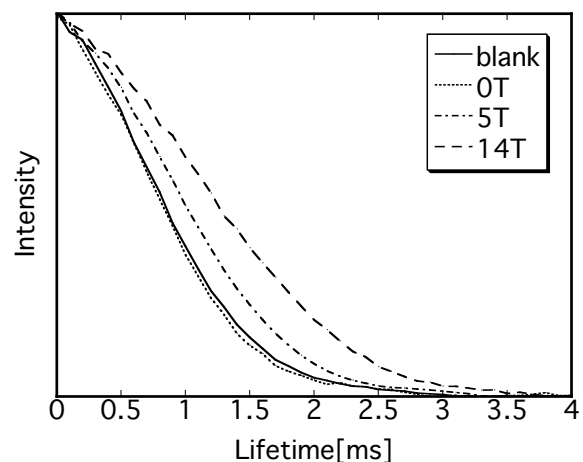


Fig.4 Phosphorescence lifetime of terpy as a function of magnetic flux density

室温りん光の寿命測定の結果を **Figure 4** に示す。各結晶から得られた消光時間の結果を、試

料を入れずに測定した blank の結果と比較していくと、0 T で作製した結晶は blank の結果と同様の結果である事がわかる。しかし、5 T、14 T で作製した結晶において明らかに blank 測定の結果とは異なる消光時間を示した。また、そのりん光寿命は磁場強度が増加する事により長くなる事が確認できた。Figure 4 の結果から半減期を求め、blank の結果と差をとると、5 T の結晶で 0.2 ms、14 T の結晶で 0.4 ms の室温りん光が確認された。よって、結晶析出中の磁場強度がりん光寿命を延ばす事がわかった。

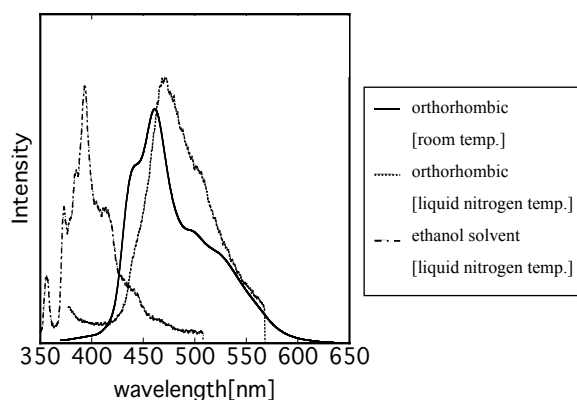


Fig.5 Emission spectrum of terpy at various measurements temperature

Figure 5 に斜方晶の液体窒素温度での蛍光スペクトルと、エタノール溶媒中に terpy を溶解させ、それを液体窒素温度で凍結させたものの蛍光スペクトルの結果を示した。結晶状態における発光と単分子での発光機構が異なるか確認するため、凍結エタノール中と結晶状態の terpy の蛍光を比較した。両者において、蛍光のピークは明らかに異なる波長に現れ、発光機構が異なる可能性を示した。結晶状態におけるりん光が単分子からのものであるとすれば、りん光を示さない斜方晶を低温にし、外部へのエネルギー放出を遮断した場合でも、斜方晶でりん光が確認されると考え、斜方晶を液体窒素温度で測定した結果を室温で測定した結果と比較した。結果、液体窒素温度でもりん光は確認されなかった。よって terpy のりん光現象は単斜晶特有のものである事が考えられた。しかしながら、既存の論文では結晶状態で冷凍エタノール溶媒中と同一のりん光が確認されていた。これは、エタノール中での terpy 濃度が高く、2 量体を形成していたためではないかと考えた。単斜晶の結晶構造の特徴的な事は、結晶格子中で 2 量体を形成し、それが杉彩模様状に格子中に存在するという事である。terpy 結晶のりん光現象は 2 量体形成によるものであるのではないかと考えられる。

4. まとめ

terpy 結晶析出中への磁場印加による結晶構造変化を測定し、それに対応したりん光寿命の測定を行った。結果として以下の事がわかった。

- 1) 磁場の印加により terpy 結晶多形制御が可能
- 2) 印加磁場強度により結晶格子定数が変化
- 3) 磁場印加によりりん光寿命が長くなる

これらの事が磁場を用いた terpy 多形制御方法が有効である事を示し、磁場制御可能な有機りん光材料の開発の可能性を示した。

さらに今回の結果のように磁場により結晶構造を変化させ、発光特性と対応させる事は、結晶パッキングと発光特性の関係を明らかにする手がかりとなるであろう。そして、磁場応用分野を広げる事にもなるであろう。

参考文献

- [1] Sarkar, A. and S. Chakravorti; "Luminescence Studies of 2,2'-6',2"-Terpyridine and its Protonated Species," *Journal of Luminescence*, **3**, 63, 143-148 (1995)
- [2] Bessel, C.A., R.F. See, D.L. Jameson, M.R. Churchill and K.J. Takeuchi; "Structural Considerations of Terdentate Ligands: Crystal Structures of 2,2':6',2"-Terpyridine and 2,6-Bis(pyrazol-1-yl)Pyridine," *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions: Inorganic Chemistry*, **22**, 3223-3228 (1992)
- [3] Bowes, K.F., I.P. Clark, J.M. Cole, M. Gourlay, A.M.E. Griffin, M.F. Mahon, L. Ooi, A.W. Parker, P.R. Raithby, H.A. Sparkes and M. Towrie; "A New Polymorph of Terpyridine : Variable Temperature X-ray Diffraction Studies and Solid State Photophysical Properties," *CrystEngComm*, **7**, 269-275 (2005)
- [4] Papaefstathiou, G.S., Z. Zhong, L. Geng and L.R. MacGillivray; "Coordination-Driven Self-Assembly Directs a Single-Crystal-to-Single-Crystal Transformation that Exhibits Photocontrolled Fluorescence," *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 9158-9159 (2004)
- [5] Irie, M., T. Fukaminato, T. Sasaki and N. Tamai; "Organic Chemistry: A Digital Fluorescent Molecular Photoswitch," *Nature*, **420**, 759-760 (2002)
- [6] Izumi, F. and T. Ikeda; "A Rietveld-Analysis Program RIETAN-98 and Its Applications to Zeolites," *Materials Science Forum*, **198**, 321-324 (2000)
- [7] Coe, S., W.K. Woo, M. Bawendi and V. Bulovic; "Electroluminescence from Single Monolayers of Nanocrystals in Molecular Organic Devices," *Nature*, **420**, 800-803 (2002)
- [8] Taniguchi, Y.; "Organic Solid-State Laser," *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **15**, 2, 183-184 (2002)