

令和 4 年 6 月 7 日現在

機関番号：17102

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2020～2021

課題番号：20K21212

研究課題名（和文）二核三重らせん錯体をモチーフとした円偏光発光材料の創製と応用

研究課題名（英文）Creation of circularly polarized luminescence materials based on dinuclear triple-stranded helicates

研究代表者

小野 利和 (Ono, Toshikazu)

九州大学・工学研究院・准教授

研究者番号：20643513

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 4,900,000円

研究成果の概要（和文）：発光には、右・左回転する2種類の円偏光発光が知られており、3Dディスプレイ、セキュリティインク、生体イメージング等の応用が期待されている。しかし従来の円偏光発光材料は、高価なキラル源やレアメタルを原料とする、煩雑・高環境負荷な有機合成を必要とする、熱や媒質変化に対する低い安定性（ラセミ化）などの多くの問題点を抱えている。本研究では、アルミニウム2核3重らせん錯体の合成を達成し、発光量子収率が50%を超える良好な光物性と、上記の問題点を解決しうる円偏光発光材料の開発を達成した。ホルミルピロール、ヒドラジン、アルミニウムクロライドといった安価な原料で合成可能な点も魅力的である。

研究成果の学術的意義や社会的意義

円偏光発光材料は、生体イメージング材料や次世代のセキュリティ技術など生命科学分野・工学分野への応用が期待される新しい材料であり、優れた材料が開発されると化学以外の分野への波及効果も非常に高く、円偏光発光材料を中心に新しい研究領域が創成されることが期待される。資源の少ない日本において、レアメタル等の代替物質を探る元素戦略が注目を集める中、特に地殻中に豊富に存在する金属元素であるアルミニウムを用いた機能性材料（円偏光発光材料）の創製は、社会情勢を見据えたものであり、優れた先見性・創造性に富む研究であると確信している。

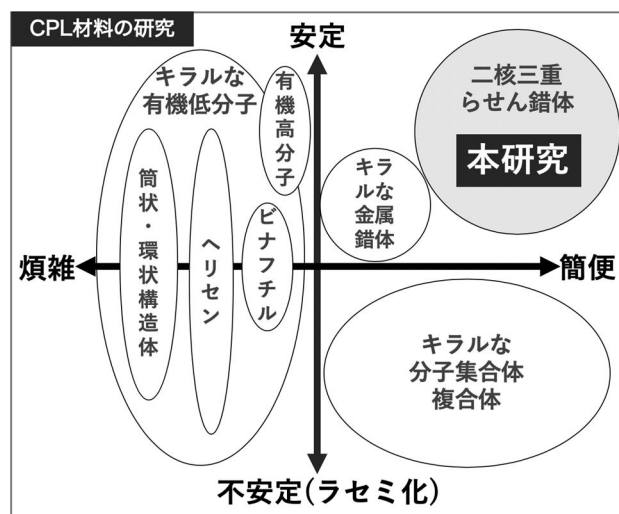
研究成果の概要（英文）：Materials exhibiting circularly polarized luminescence (CPL) are expected to be used in wide variety of applications such as 3D displays, security inks, and biological imaging. However, conventional CPL-active materials have many problems such as (1) use of expensive chiral sources and rare metals as raw materials, (2) complicated and environmentally hazardous organic synthesis, and (3) low stability against thermal and medium changes (racemization). In this study, we have achieved the synthesis of aluminum dinuclear triple helix complexes and developed CPL-active materials with excellent photophysical properties with photoluminescence quantum yields exceeding 50%, which could solve the above problems. These compounds are also attractive because they can be synthesized using inexpensive raw materials such as formylpyrrole, hydrazine, and aluminum chloride.

研究分野：有機合成化学、超分子化学、結晶工学、構造有機化学、錯体化学、光化学

キーワード：円偏光発光 アルミニウム ガリウム インジウム らせん錯体 光学分割 セキュリティインク キラルティ

### 1. 研究開始当初の背景

発光には、右・左回転する2種類の円偏光発光(CPL: Circular Polarized Luminescence)があり、3Dディスプレイ、セキュリティインク、センサーへの応用が期待されている。CPL特性を示す色素は、キラルな有機低分子(ヘリセン、ピナフチル、環状・筒状構造体等)、キラルな金属錯体、ランタノイド錯体、分子集合体・有機高分子(らせん高分子等)に大別される。しかし従来のCPL材料は、高価なキラル源やレアメタルを原料とする、煩雑・高環境負荷な有機合成を必要とする、熱や媒質変化に対する低い安定性(ラセミ化)、など多くの問題点を抱えている。そのため新たなアプローチによるCPL材料の開発が切望されている。



### 2. 研究の目的

本研究の目的は“発光性二核三重らせん錯体の創製”を通じて、以上の問題点を根本的に解決しうる材料の創製である(右上図)。二核三重らせん錯体は、右巻き(P体)、左巻き(M体)の違いにより光学活性を示すため高価なキラル源を必要としない、金属イオンと多座配位子との錯形成で合成可能、高温、強酸性(強塩基)に対する高い安定性を特徴とする。そこで本研究では、多種多様の配位子と金属イオンの組合せによる発光性二核三重らせん錯体の網羅的合成を進め、らせん構造のサイズ・ピッチ・歪みに伴うキラルな光学特性の評価を目的とした。

### 3. 研究の方法

ビスピロール系シッフ塩基配位子と、アルミニウムイオンから構成される二核三重らせん錯体が高効率な青色の円偏光発光特性を示す萌芽的知見に基づき、多様な発光色・発光量子収率を示す円偏光発光特性の創製に取り組んだ。この際、二核三重らせん錯体は、キラルカラムを用いて右・左巻きの光学分割を行った。高い安定性は、6配位のキレート効果とユニークならせん構造に起因するものと推測した。

そこで本研究では、多種多様の配位子と金属イオンの組み合わせによる発光性二核三重らせん錯体の網羅的合成をすすめ、らせん構造のサイズ・ピッチ・歪みに伴うキラルな光学特性の評価を検討した。

#### 【研究1】アルミニウムを含む二核三重らせん錯体の合成と光学特性評価

予備的知見より、アセチルピロール、ヒドラジン、アルミニウムクロライドの三つの原料から、青色の円偏光発光材料の取得が可能であることが分かっていた。そこで原料であるアセチルピロールを、ホルミルピロールや、3,5-ジメチル-2-ピロールカルボキシアルデヒドに変更し、同様にビスピロール系シッフ塩基配位子を合成するとともに、アルミニウム二核三重らせん錯体の創製を検討した。得られた錯体の単離、精製を行うとともに、光学分割、各種光学測定を行った。

#### 【研究2】ガリウム、インジウムを含む二核三重らせん錯体の合成と光学特性評価

アルミニウムと同族の13族元素であるガリウムとインジウムを用いることによって、同様に二核三重らせん錯体の合成が可能かどうかを検討した。具体的には、原料をアルミニウムクロライドから、ガリウムクロライド、インジウムクロライドへと変更し、二核三重らせん錯体の合成を検討した。得られた錯体の単離、精製を行うとともに、光学分割、各種光学測定を行った。

#### 【研究3】アルミニウム二核三重らせん錯体の誘導体合成と光学特性評価

二核三重らせん錯体の配位子の置換基修飾により、さらなる光機能改善を試みた。具体的には、二核三重らせん錯体の事後修飾反応や、複数個の配位子を含む二核三重らせん錯体の合成を検討した。事後修飾反応としては、臭素化や鈴木宮浦カップリング反応を用いた。得られた錯体の単離、精製を行うとともに、光学分割、各種光学測定を行った。

#### 【研究4】二核三重らせん錯体の発光メカニズム解明

配位子の種類の違いによる、発光色や発光量子収率の違いを明らかとするため、量子化学計算を駆使した発光メカニズムの解明を行った。

#### 4. 研究成果

##### 【研究1】アルミニウムを含む二核三重らせん錯体の合成と光学特性評価

合計3つの新規アルミニウム二核三重らせん錯体の合成を達成し、得られた化合物の単結晶 X線構造解析を行い、化合物の同定を行った。配位子の違いによるらせん構造のサイズ・ピッチ・歪みが生ずることが明らかとなった。いずれも結晶格子中に、右巻きと左巻きのらせん錯体が見られるラセミ結晶であった。そのため、キラルカラムを用いた光学分割を実施したところ、結果として右巻きと左巻きのエナンチオマーを単離し、円二色性 (CD) スペクトル測定により、鏡像関係の CD シグナルが得られることを見出した。右巻きと左巻きの帰属は、量子化学計算 (TD-DFT) から得られる CD スペクトルのシミュレーション結果と、実測で観測された CD スペクトル測定結果と照らし合わせることで実施した。溶液中における CPL 測定を行ったところ、いずれのエナンチオマーにおいても鏡像関係の CPL が観測されることを見出した。KBr マトリックス中や PMMA フィルム中においてもエナンチオマー間で鏡像関係の CPL を示すことを見出した。また興味深いことに、配位子の違いによるらせん構造のサイズ・ピッチ・歪みの違いを反映することで、青色、黄色、橙色の多色発光を示す二核三重らせん錯体の取得を達成した。結果として、青色と黄色発光を示す錯体を適量混合することにより、白色 CPL を見出すことを達成した。色素自身の機能としては、溶液中での蛍光発光量子収率が最大 50%程度であった。溶媒安定性については、高極性溶媒である DMSO 中においても分解せず、数週間安定に存在することを見出した。アルミニウムイオンと配位子が6配位で錯形成をしており、また錯体内部にアルミニウムイオンが埋め込まれたユニークな構造に起因すると考えられる。

以上の成果は、ドイツ科学会誌の速報誌に掲載された。

T. Ono et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, 60, 2614-2618.

##### 【研究2】ガリウム、インジウムを含む二核三重らせん錯体の合成と光学特性評価

研究1、で得られた成果をもとに、ガリウム二核三重らせん錯体とインジウム二核三重らせん錯体の合成を達成した。得られた化合物の単結晶 X線構造解析を行い、いずれもアルミニウムと同様の2核3重らせん錯体の合成が可能であることが明らかとなった。これらの錯体を詳細に評価することにより、金属イオンの種類に関わらず安定な二核三重らせん錯体を単離することができるとともに、いずれもキラルカラムを用いた光学分割と円二色性 (CD) スペクトル測定による、右巻き・左巻きに由来する鏡像関係の CD シグナルが得られることを見出した。またいずれのエナンチオマーにおいても鏡像関係の CPL が観測されることを見出した。一方で同じ配位子を用いた場合は、アルミニウム、ガリウム、インジウムのイオンの種類に関わらず同様の発光色 (青色発光) であり、更に発光量子収率の低下が観測された。

以上の成果は、日本化学会の欧文誌に掲載された。

T. Ono et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, 94, 573-578.

##### 【研究3】アルミニウム二核三重らせん錯体の誘導体合成と光学特性評価

研究1、研究2の成果を受けて、強発光特性を示すアルミニウム二核三重らせん錯体の機能化を試みた。はじめに合成したらせん錯体の事後修飾反応を目的として、NBS (N-ブロモスクシンイミド) を用いた臭素化を検討したところ、配位子のピロール部位への臭素化が観測された。しかし反応点の制御が困難であることと、得られた錯体の難溶解性により、単離がかなわなかった。そこでアルミニウム二核三重らせん錯体の合成の際に、2種類の異なる配位子の共存下にて合成を検討したところ、配位子が混合したアルミニウム二核三重らせん錯体を確率論的に得ることができた。ゲル浸透クロマトグラフィー (GPC) を利用することにより、分子量の僅かな違いを利用して、各種異性体の単離を実現した。そのうちいくつかは単結晶 X線構造解析を達成し、狙い通りのらせん錯体であることが分かった。またキラルカラムを利用した光学分割を達成し、これまでと同様に CD や CPL 活性となるらせん錯体の合成を達成した。さらなる誘導体の合成を目的として、配位子の拡張と非対称化を駆使して、新規錯体の合成に取り組み、橙色発光かつ量子収率が 90%を超えるらせん錯体の合成や、発光性エラストマー等、材料化についても検討をすすめた。

##### 【研究4】二核三重らせん錯体の発光メカニズム解明

励起状態構造計算により、アルミニウム二核三重らせん錯体で観測される非常に大きな Stokes シフトは、Jahn-Teller 効果によって励起状態の分子構造が基底状態から大きく変化することに起因することを明らかとした。励起状態では錯体を構成する3つの配位子のうち1つの配位子の構造が変化し、錯体の発光・円偏光発光特性がこの構造変化した1つの配位子からの発光・円偏光発光に由来することを見出した。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3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 Ono Toshikazu, Ishihama Kohei, Taema Ai, Harada Takunori, Furusho Kiyonao, Hasegawa Masashi, Nojima Yuki, Abe Masaaki, Hisaeda Yoshio	4. 巻 60
2. 論文標題 Dinuclear Triple Stranded Helicates Composed of Tetradentate Ligands with Aluminum(III) Chromophores: Optical Resolution and Multi color Circularly Polarized Luminescence Properties	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Angewandte Chemie International Edition	6. 最初と最後の頁 2614 ~ 2618
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/anie.202011450	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 Ishihama Kohei, Ono Toshikazu, Okawara Toru, Harada Takunori, Furusho Kiyonao, Hasegawa Masashi, Nojima Yuki, Koide Taro, Abe Masaaki, Hisaeda Yoshio	4. 巻 94
2. 論文標題 Dinuclear Triple-Stranded Helicates Comprising Al(III), Ga(III), or In(III) and a Hydrazine-Linked Bisiminopyrrolyl Ligand: Synthesis, Structure, Optical Resolution, and Chiroptical Properties	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Bulletin of the Chemical Society of Japan	6. 最初と最後の頁 573 ~ 578
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/bcsj.20200327	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 Ihara Megumi, Cui Luxia, Konishi Yuto, Hisaeda Yoshio, Ono Toshikazu	4. 巻 51
2. 論文標題 Design of Dimeric Dinuclear Boron Complexes with Flexible Linkers: Aggregation-induced White-light Emission <i>via</i> Molecular Engineering	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 300 ~ 302
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/cl.210794	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2件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 小西悠斗、小野利和、久枝良雄
2. 発表標題 多様な配位子からなる発光性二核三重螺旋錯体の合成と機能評価
3. 学会等名 日本化学会 第102春季年会(2022)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 前田桃花、小野利和、久枝良雄
2. 発表標題 多核ホウ素錯体からなる旗蝶番型色素の合成とメカノフォアへの応用
3. 学会等名 日本化学会 第102春季年会(2022)
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

世界初！アルミニウムを含む三重らせん型色素からの円偏光発光を実現 <a href="https://www.kyushu-u.ac.jp/ja/researches/view/516">https://www.kyushu-u.ac.jp/ja/researches/view/516</a>
---

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