

令和 4 年 5 月 16 日現在

機関番号：32612

研究種目：挑戦的研究(萌芽)

研究期間：2018～2021

課題番号：18K19063

研究課題名(和文) 燐光由来の近赤外円偏光発光観測に向けたパラダイムシフト

研究課題名(英文) Paradigm Shift for Observation of Phosphorescence-Derived Circularly Polarized Luminescence in the near infrared region

研究代表者

羽會部 卓 (Hasobe, Taku)

慶應義塾大学・理工学部(矢上)・教授

研究者番号：70418698

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,800,000円

研究成果の概要(和文)：非平面型ジピロメテン誘導体を用いて安定にキラル保持が可能な亜鉛錯体を合成し、円二色性吸収(CD)および円偏光発光(CPL)の各種測定を行った。異方性因子は赤色および近赤外の領域において、 $g_{abs}$ ：0.22および $g_{lum}$ ：0.022を達成した。報告されている近赤外領域での有機低分子系の $g_{lum}$ としては最高値を示す結果が得られた。また、燐光由来の近赤外CPL観測に向けた一重項分裂の高効率発現にも成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

円偏光発光(CPL)は3Dディスプレイだけでなく、セキュリティペイントや光通信を含む高度光情報プロセッシングへの展開が期待されている。しかしながら、これらに必要な近赤外領域でのCPLの報告例は皆無である。本研究では非平面型ジピロメテン誘導体を用いて安定にキラル保持が可能な亜鉛錯体を合成し、円二色性吸収(CD)およびCPLの各種測定を行った。異方性因子は赤色および近赤外の領域において、 $g_{abs}$ ：0.22および $g_{lum}$ ：0.022を達成した。報告されている近赤外領域での有機低分子系の $g_{lum}$ としては最高値を示す結果が得られた。

研究成果の概要(英文)：A homoleptic zinc(II) helicate organized by a pair of achiral dipyrromethene ligands through zinc(II)-coordination were systematically synthesized to estimate the chiroptical properties. This zinc complex demonstrated strong exciton-coupled chiroptical responses from the helical configuration with a strong absorption dissymmetry factor  $|g_{abs}|$  (up to 0.20). More importantly, an intense polarized luminescence in the far-red region (700-850 nm) with a fluorescence quantum yield FL of 0.23 was observed for this helicate with a dissymmetry factor  $|g_{lum}|$  of 0.022, the largest value among the rare earth- and precious metal-free small molecules. These unprecedentedly large  $g$  values were supported by theoretical calculations. Additionally, singlet fission using acene derivatives for phosphorescence-derived circularly polarized luminescence in the near infrared region was also observed.

研究分野：光化学

キーワード：円偏光発光

## 様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

キラル物質の発光では、右円偏光と左円偏光に偏りの生じた円偏光発光(CPL)が観測される。近年、CPLは3Dディスプレイだけでなく、セキュリティペイントや光通信を含む高度光情報プロセスへの展開が期待されている。しかしながら、これらに必要な近赤外領域でのCPLの報告例は無い。近赤外発光の材料として希土類錯体及び $\pi$ 共役系分子が挙げられるが、いずれも発光量子収率は極めて低い。特に、後者の $\pi$ 共役系分子ではHOMO-LUMOギャップ減少の設計戦略のため、大きな $\pi$ 共役構造の合成が必要であり、多大な時間と労力を要する。したがって、本研究ではそのパラダイムシフトとして燐光や $\pi$ 共役分子の凝集による近赤外CPLの観測をめざす。

### 2. 研究の目的

ジピロメテンは高い吸収特性を示す平面型分子であり、合成化学的手法によって容易に $\pi$ 共役系を拡張でき、かつ中心金属の種類に応じた光物性の発現も可能である。特にホウ素錯体であるボロンジピロメテン(BODIPY)は高い蛍光量子収率( $\Phi_{FL} \sim 0.9$ )を示し、発光材料として知られる。一方、螺旋状構造を有する非平面型 $\pi$ 共役分子では、ヘリセンに代表されるキラル特性の発現が期待される。本研究では、ジピロメテン骨格を基盤としたキラル特性発現、特に円偏光発光(CPL)への展開を目的とし、亜鉛錯体の合成および詳細な分光特性評価を行った。

### 3. 研究の方法

ジピロメテン誘導体 Phena-dpm は、既報の化合物から鈴木宮浦カップリング反応、Scholl 反応を行った後、酸化的縮環によって合成した。得られた Phena-dpm を酢酸亜鉛と反応させることで、ラセミ体の亜鉛錯体  $rac$ -(Phena-dpm)<sub>2</sub> を得た(Fig. 1)。光学分割はキラルカラムによって行い、1:1の割合で  $P,P$ -および  $M,M$ -Zn(Phena-dpm)<sub>2</sub> を得た。なお、Phena-dpm は分子内の立体反発がないアキラルな分子であり、キラリティーは錯形成による二量化で生じた配位子間立体反発によって誘起されると予想される (Fig. 2)。構造は単結晶 X 線構造解析によっても明らかとなった。

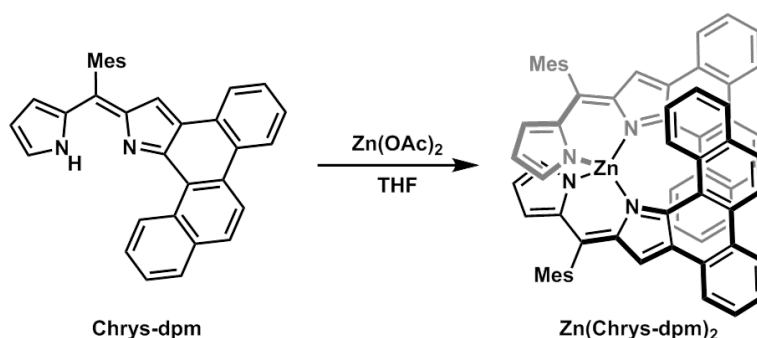


Fig. 1 Synthetic Scheme of Zn(Phena-dpm)<sub>2</sub>

### 4. 研究成果

Fig. 3 および Fig. 4 では、CD および CPL 測定を含む各種分光測定を行った。まず、Zn(Phena-dpm)<sub>2</sub> の吸収スペクトル測定では 548 nm および 615 nm にエキシトンカップリングによる分裂した吸収体が観測され、575 nm の吸収体は非平面構造に伴う禁制遷移と帰属できた。対応する CD および CPL スペクトルにより 615 nm において  $g_{abs} = 0.22$  が観測された。一方、蛍光スペクトルでは赤色から近赤外領域にかけて幅広い発光スペクトルが観測され、その蛍光量子収率は  $\Phi_{FL} =$

0.23 という良好な値を示した。また、CPLの異方性因子  $g_{lum} = 0.022$  を示し、有機低分子材料系における近赤外領域での  $g_{lum}$  としては最も高い値を観測した。これらの結果は、TD-DFTによる理論計算による磁気双極子モーメントと電気双極子モーメントの予測によりそのなす角度がおおよそ20度と小さいことが異方性因子の向上に寄与していることが明らかとなった。

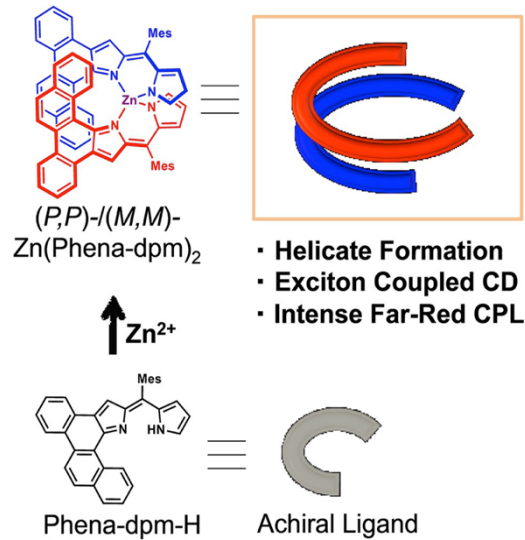


Fig. 2 A formation of chiral homoleptic zinc(II) helicate organized by a pair of achiral phenanthrene-fused dipyrromethene ligands.

最後に、燐光発光に関しては、有機材料の多励起子生成反応である一重項分裂を利用することは非常に興味深い。そこで、アセン系分子であるテトラセンを用いた高効率一重項分裂の観測にも成功し、1000 nmの波長領域を超える燐光観測に向けたマイルストーンとなる研究成果も挙げることができた。

以上のように、本研究ではジピロメテン骨格を基盤とした亜鉛錯体を用いることで高効率近赤外CPLを実現することに成功した。また、燐光CPL観測に向けた一重項分裂発現についても十分な成果を得ることができた。

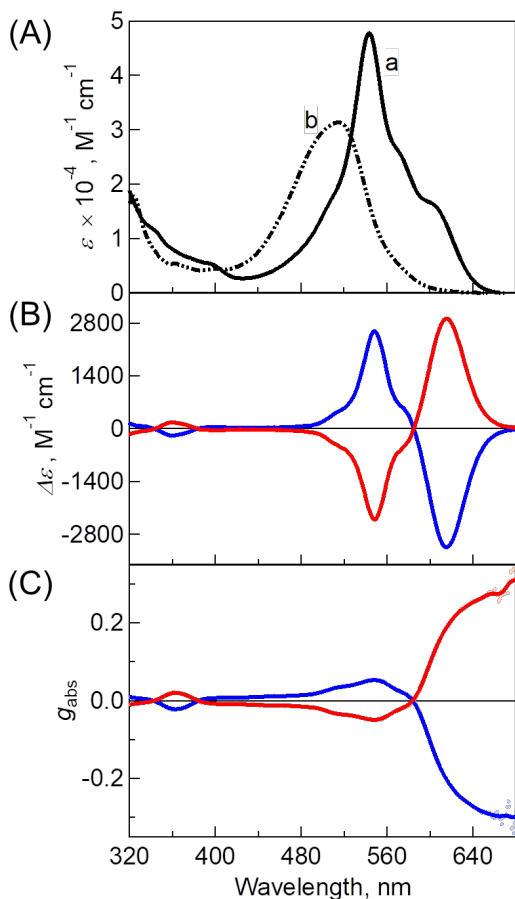


Fig. 3 (A) Absorption spectra of (a)  $Zn(Phena-dpm)_2$  and (b) free Phena-dpm-H. (B) CD Spectra and (C) dissymmetry ( $g_{abs}$ ) factor profiles of  $Zn(Phena-dpm)_2$  in toluene. Red and blue lines correspond to (*M,M*)- and (*P,P*)-forms, respectively.

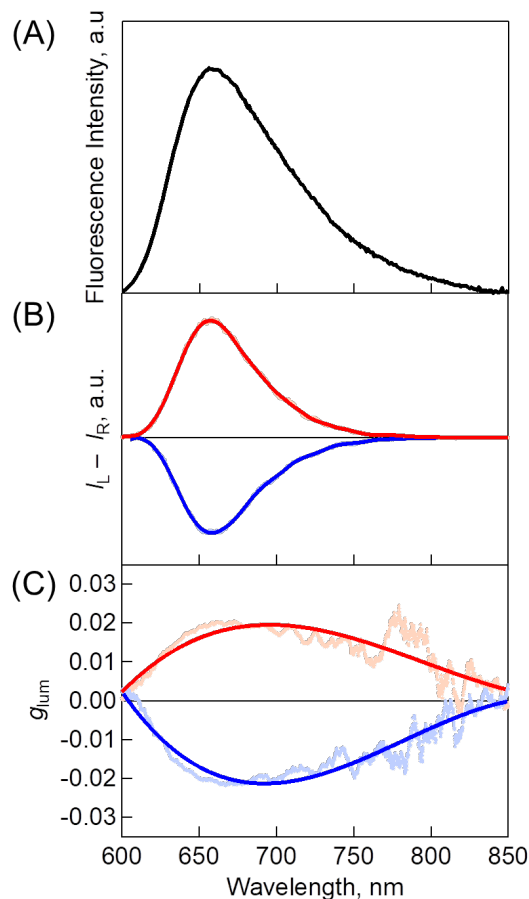


Fig. 4 (A) Fluorescence and (B) CPL spectra and (C) dissymmetry ( $g_{lum}$ ) factor profiles of  $Zn(Phena-dpm)_2$  in toluene ( $\lambda_{ex} = 580$  nm). Red and blue lines correspond to (*M,M*)- and (*P,P*)-forms, respectively. The spectra were corrected by smoothing method because of poor detector response in the far-red region.

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計10件（うち査読付論文 10件/うち国際共著 6件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 T. Hasobe	4. 巻 50
2. 論文標題 Organic-Inorganic Hybrid Molecular Architectures Utilizing Self-assembled Monolayers for Singlet Fission and Light Energy Conversion	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Chem. Lett.	6. 最初と最後の頁 615-622
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/cl.200858	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 P. Maity, K. Sasai, N. Dhital, H. Sakai, T. Hasobe, H. Sakurai	4. 巻 11
2. 論文標題 Excimer Formation of Ary Iodides Chemisorbed on Gold Nanoparticles for the Significant Enhancement of Photoluminescence	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 J. Phys. Chem. Lett.	6. 最初と最後の頁 1199-1203
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcllett.9b03557	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 該当する
1. 著者名 Y. Kobori, M. Fuki, S. Nakamura, T. Hasobe	4. 巻 124
2. 論文標題 Geometries and Terahertz Motions Driving Quintet Multiexcitons an Ultimate Triplet-Triplet Dissociations via the Intramolecular Singlet Fissions	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 J. Phys. Chem. B	6. 最初と最後の頁 9411-9419
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpccb.0c07984	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 H. Ito, H. Sakai, H. Suzuki, J. Kawamata, T. Hasobe	4. 巻 26
2. 論文標題 Systematic Control of Structural and Photophysical Properties of Extended Mono and Bis BODIPY Derivatives	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Chem. Eur. J.	6. 最初と最後の頁 316-325
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/chem.201904282	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 T. Saegusa, H. Sakai, H. Nagashima, S. Nakamura, Y. Kobori, N. V. Tkachenko, T. Hasobe	4. 巻 141
2. 論文標題 Controlled Orientations of Neighboring Tetracene Units by Mixed Self-Assembled Monolayers on Gold Nanoclusters for High-Yield and Long-Lived Triplet Excited States through Singlet Fission	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 J. Am. Chem. Soc.	6. 最初と最後の頁 14720-14727
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/jacs.9b06567	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 該当する

1. 著者名 P. Maity, K. Sasai R. N. Dhital, H. Sakai T. Hasobe, H. Sakurai	4. 巻 11
2. 論文標題 Excimer Formation of Aryl Iodides Chemisorbed on Gold Nanoparticles for the Significant Enhancement of Photoluminescence	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 J. Phys. Chem. Lett.	6. 最初と最後の頁 1199-1203
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcllett.9b03557	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 該当する

1. 著者名 Ito Hiroaki, Sakai Hayato, Okayasu Yoshinori, Yuasa Junpei, Mori Tadashi, Hasobe Taku	4. 巻 24
2. 論文標題 Significant Enhancement of Absorption and Luminescence Dissymmetry Factors in the Far-Red Region: A Zinc(II) Homoleptic Helicate Formed by a Pair of Achiral Dipyrromethene Ligands	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Chemistry - A European Journal	6. 最初と最後の頁 16889 ~ 16894
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/chem.201804171	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 Nakamura Shunta, Sakai Hayato, Nagashima Hiroki, Kobori Yasuhiro, Tkachenko Nikolai V., Hasobe Taku	4. 巻 4
2. 論文標題 Quantitative Sequential Photoenergy Conversion Process from Singlet Fission to Intermolecular Two-Electron Transfers Utilizing Tetracene Dimer	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 ACS Energy Letters	6. 最初と最後の頁 26 ~ 31
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsenerylett.8b01964	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 該当する

1. 著者名 Sakai Hayato, Inaya Ryutarō, Tkachenko Nikolai V., Hasobe Taku	4. 巻 24
2. 論文標題 High Yield Generation of Triplet Excited States by an Efficient Sequential Photoinduced Process from Energy Transfer to Singlet Fission in Pentacene Modified CdSe/ZnS Quantum Dots	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Chemistry - A European Journal	6. 最初と最後の頁 17062 ~ 17071
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/chem.201803257	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 該当する

1. 著者名 Sakai Hayato, Inaya Ryutarō, Nagashima Hiroki, Nakamura Shunta, Kobori Yasuhiro, Tkachenko Nikolai V., Hasobe Taku	4. 巻 9
2. 論文標題 Multiexciton Dynamics Depending on Intramolecular Orientations in Pentacene Dimers: Recombination and Dissociation of Correlated Triplet Pairs	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 3354 ~ 3360
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcllett.8b01184	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 該当する

〔学会発表〕 計12件 (うち招待講演 7件 / うち国際学会 2件)

1. 発表者名 津田 絢斗、酒井 隼人、羽曾部 卓
2. 発表標題 機能性リンカーを有するアセン二量体の合成と光物性評価
3. 学会等名 2020web光化学討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 酒井 隼人・Tkachenko Nikolai・羽曾部 卓
2. 発表標題 ピナフチル架橋アセン二量体の励起ダイナミクス評価
3. 学会等名 2020web光化学討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 T. Hasobe and H. Sakai
2. 発表標題 Construction of Organic and Inorganic Hybrid Nanomaterials utilizing Acene Derivatives for Efficient Singlet Fission
3. 学会等名 235th The Electrochemical Society Center Meeting (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 羽曾部 卓
2. 発表標題 多重分子による協同的励起状態制御と電気化学測定
3. 学会等名 2019電気化学会秋季大会 (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 羽曾部 卓
2. 発表標題 多重分子の協同的相互作用による励起状態制御の新展開
3. 学会等名 東工大 超分子分析化学セミナー9 (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 中村 俊太・酒井 隼人・Tkachenko Nikolai・羽曾部 卓
2. 発表標題 共有結合で連結したヘキサセン二量体の合成と一重項分裂の観測
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 悠大・酒井 隼人・羽曾部 卓
2. 発表標題 不斉配位子で置換したポロンジピロメテン誘導体の合成とキラル分光特性
3. 学会等名 2019光化学討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 羽曾部 卓
2. 発表標題 光機能発現に向けた有機材料の設計戦略と応用展開
3. 学会等名 電気化学会関東支部主催 第54回学際領域セミナー「光電気化学的応用のためのナノマテリアル設計」(招待講演)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 津田 絢斗・酒井 隼人・羽曾部 卓
2. 発表標題 キラル連結部位で架橋したポロンジピロメテン二量体の合成と分光特性
3. 学会等名 第99日本化学会春季年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 羽曾部 卓
2. 発表標題 二次元 共役分子および集合体の励起ダイナミクス制御
3. 学会等名 日本化学会低次元系光機能材料研究会 第7回研究講演会 二次元構造を有する 電子系の光・電子機能 (招待講演)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 羽曾部 卓
2. 発表標題 分子材料における励起ダイナミクス制御の新展開
3. 学会等名 超分子創製化学セミナー（招待講演）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Taku Hasobe
2. 発表標題 High-yield singlet fission and sequential photoinduced process in acene-based molecular assemblies
3. 学会等名 International Workshop Photofunctional Materials Using Spin Degrees of Freedom: Interplay among synthesis, measurement, and theory.（招待講演）（国際学会）
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔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
---------	---------