

令和 5 年 6 月 22 日現在

機関番号：14301

研究種目：若手研究

研究期間：2021～2022

課題番号：21K14673

研究課題名(和文) 典型元素錯体のキレート-非キレート配位子間相互作用の探究と光機能性材料の創出

研究課題名(英文) Development of Photo-functional Materials Based on Interactions between Chelate and Nonchelate Ligands of Typical Element Complexes

研究代表者

伊藤 峻一郎 (Ito, Shunichiro)

京都大学・地球環境学堂・助教

研究者番号：30875711

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円

研究成果の概要(和文)：典型元素と有機物からなる発光性錯体は、リン光や刺激応答性などの優れた機能を有する。従来、典型元素錯体の光物性制御は、主にキレート配位子と呼ばれる有機π電子系の修飾によって実現されてきた。一方、非キレート配位子と呼ばれる金属上の置換基による物性制御のための指針は体系化されてこなかった。そこで本研究では、キレート配位子と非キレート配位子間の電子的相互作用を用いた錯体の物性制御の新手法を確立することを目指した。本研究を通じて、配位子間のエネルギー差や立体電子効果、金属との共有結合性に着目することで、キレート配位子と非キレート配位子との相互作用を調整し、発光性錯体の物性制御が可能になることを示した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、従来用いられてこなかった錯体の物性制御手法である、非キレート配位子に着目し、これとキレート配位子との相互作用を精密に調整することで錯体の物性を制御できることを明らかにした。これは、本研究で中心的な対象とした光機能性のみならず、触媒機能や電気電子物性の制御などにも広く応用展開できる手法であり、物質探索の可能性を広く拡張するという点で、学術的にも産業的にも意義深いものである。

研究成果の概要(英文)：Luminescent complexes composed of typical elements and organic moieties exhibit superb functional properties such as phosphorescence and stimuli responsiveness. Their luminescence properties have been tuned by modulating their chelate ligands of organic pi-electron systems. In contrast, it has not been clarified how to adjust their properties by altering the non-chelate ligands on the central element. Herein, this work has focused on developing new strategies for functionalizing complexes based on electronic interactions between chelate and non-chelate ligands. It has been demonstrated that the energy gap between these ligands, stereoelectronic effects, and the bonding nature between ligands and a metal atom should play a key role in modulating the photophysical properties of complexes.

研究分野：有機・高分子合成化学、材料化学、光化学

キーワード：典型元素錯体 発光 合成化学 錯体化学 高分子化学

1. 研究開始当初の背景

π 共役系キレート配位子を持つ典型元素錯体は発光特性や電荷輸送特性などの有用な物性を持つため、低分子・高分子の分野で広く研究されている。これらの物性は主にキレート配位子の選択と置換基の導入により制御されてきた (R. Ziessel *et al. Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 2290)。一方、非キレート配位子が錯体の物性に与える影響は体系化されておらず、物性制御の手法として確立されていなかった。ここで申請者は研究開始当初において、 β -ジイミン錯体の各配位子の軌道エネルギーの差に着目すれば、キレート配位子の π 電子と非キレート配位子の σ 電子との間の電子的相互作用の強弱を制御でき、錯体の吸収・発光波長を変化させられることを見出していた。従って、キレート配位子と非キレート配位子および配位元素の組み合わせを適切に選択することで、錯体のフロンティア軌道(最高被占軌道, HOMO と最低空軌道, LUMO)の分布やエネルギーを精密に設計し、錯体の物性制御が可能になると着想した。

2. 研究の目的

本研究は、典型元素錯体が有するキレート-非キレート配位子間の電子的相互作用を利用して錯体の光・電子物性を制御することを目的とした。この相互作用を軌道エネルギー効果と立体電子効果に大別することで、それぞれの影響を軌道エネルギーや結合角などのパラメータを変更することで評価することを試みた。さらに、この相互作用が錯体の光化学過程に及ぼす影響を調査した。また、この相互作用の有用性を示すため、固体発光や近赤外吸収・発光材料などの機能材料の開発に繋げることを志向した。

3. 研究の方法

ケイ素やホウ素、アルミニウム、ガリウム、インジウムなど、様々な典型元素錯体に対して種々の非キレート配位子を導入し、紫外可視吸収・発光スペクトルを測定し、それらの電子状態について実験的知見を得る。量子化学計算を用いて電子遷移を計算し、配位子間相互作用の強弱や電子状態変化の起源を解明する。加えて、材料応用を志向し、近赤外発光やリン光発光などの有用な物性に対する配位子間相互作用の影響や高分子化することによる機能付与についても検討する。

4. 研究成果

まず、ホルマザン配位子を用いたケイ素錯体を合成し、低分子ならびに共役系高分子の物性を評価した。キレート配位子としては図1に示すような N,N,O,O 型の配位子を設計した。ケイ素は四角錐型の 5 配位構造をとることが可能であることから、この配位子を用いると N4C1 配位中心と窒素上の芳香環が同一平面上に固定され、立体電子効果の観点から、強いキレート配位子-非キレート配位子間の相互作用の発現が見込まれる。実際、アキシアル位の非キレート配位子の種類や置換基を変換した錯体を合成したところ、この配位子のエネルギー準位に依存して、錯体の吸収・発光特性の微細な制御が可能になることを明らかとした。また、このようなケイ素錯体を共役系高分子化することにより、ホウ素錯体よりもさらに長波長領域で発光を示す高分子の開発を達成した ($\lambda_{\text{abs}} = 841 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 944 \text{ nm}$)。量子化学計

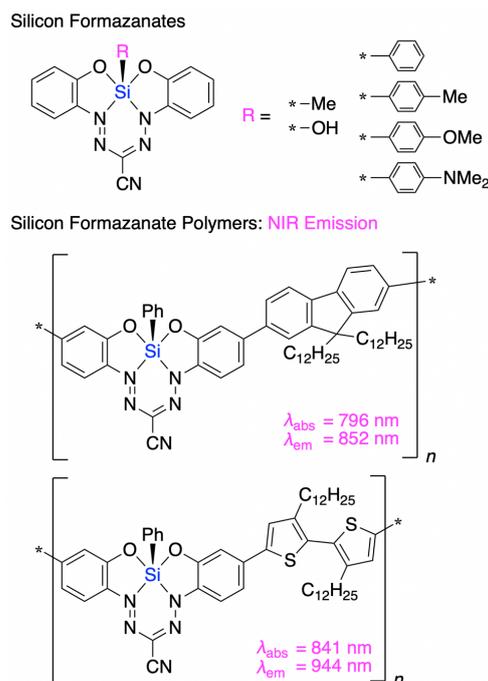


図1. ケイ素ホルマザン錯体とその共役系高分子の構造。

算と電気化学測定の結果、これらの優れた光学特性は、5配位ケイ素によって主鎖骨格の平面性が向上したことに加え、ケイ素の軌道を介して共役が拡張したこと由来と考えられた。特筆すべき点として、ピチオフェンとの共重合体は、フィルム状態において1,080 nmに発光極大をもち、第2近赤外領域と呼ばれる領域において発光する、稀有な材料であることがわかった。これは、生体イメージングなどの分野において近年開発が渴望されているものであり、本研究の社会的有用性を示すものであると言える。

一方、配位子間の相互作用は π 電子系と σ 電子との相互作用であるため、立体電子効果の影響も強く受けることが予想された。そこで、ホウ素上の置換基の縮環の有無を変えた錯体を合成し、それらの光学特性の違いを検討した(図2)。その結果、縮環体(BBiph)では室温リン光が、非縮環体(BPh)では熱活性化遅延蛍光が発現した。量子化学計算によって一重項と三重項のエネルギー準位や軌道の分布を比較したところ、縮環の有無によって、ホウ素上置換基から含窒素配位子への分子内電荷移動性の励起状態のエネルギー準位が大きく変化し、系間交差の起こりやすさに違いが生じたことが示唆された。

さらに、中心元素を変換すると非キレート配位子と中心元素からなる軌道とキレート配位子がもつ軌道とのエネルギー差が変化することで、得られる物性も制御できると想定された。この予想をもとに、13族元素ジアルジミン錯体を対象として、キレート・非キレート配位子の構造を揃え中心元素のみを変えたときの物性変化について評価した。アルミニウム、ガリウム、インジウムの錯体を合成したところ、アルミニウム錯体が顕著なルイス塩基応答性発光を示すことが明らかとなった。すなわち、アルミニウム錯体はルイス塩基性溶媒中において溶媒分子と相互作用し、励起エネルギーが無輻射的に失活しやすく、発光強度が低下することがわかった。ガリウム錯体においてはこの発光強度の低下が少なかった。量子化学計算による解析の結果、中心元素の種類に応じて非キレート配位子と元素間の共有結合性が変化することが、この応答性の原因となっていることが示唆された。これに加え、インジウム錯体においては、非キレート配位子の交換反応が室温溶液状態で容易に起こることがわかり、塩化インジウムやメチルインジウムの添加により、動的な発光特性の制御が可能であるという興味深い性質を見出した。

以上のように本研究を通じて、配位子間のエネルギー差、立体電子効果、および共有結合性に着目することにより、キレート配位子と非キレート配位子との相互作用の制御に基づく機能性発光錯体の設計指針となることを示した。

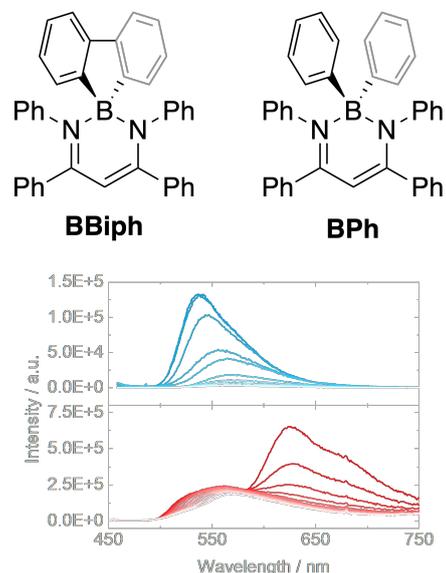


図2. 温度可変発光スペクトル測定の結果。(上) BBiph、(下) BPh。

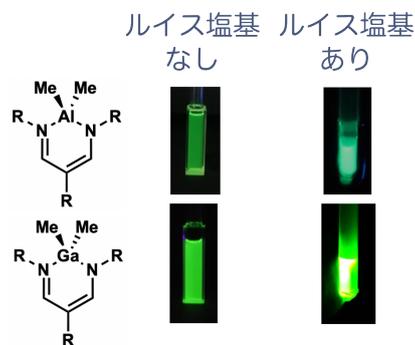


図3. 中心元素の違いによる、ルイス塩基応答性の変化。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 4件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Ito Shunichiro, Fukuyama Misuzu, Tanaka Kazuo, Chujo Yoshiki	4. 巻 -
2. 論文標題 Effects of Regioregularity of Conjugated Polymers Composed of Boron Diketimininate on Their Stimuli Responsive Luminescence	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Macromolecular Chemistry and Physics	6. 最初と最後の頁 2100504 ~ 2100504
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/macp.202100504	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 Ito Shunichiro, Ito Yoshinori, Kazuo Tanaka, Chujo Yoshiki	4. 巻 239
2. 論文標題 Near-infrared-emissive -conjugated polymers based on five-coordinated silicon formazanate complexes	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Polymer	6. 最初と最後の頁 124463 ~ 124463
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.polymer.2021.124463	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 Ito Shunichiro, Yaegashi Misao, Tanaka Kazuo, Chujo Yoshiki	4. 巻 27
2. 論文標題 Reversible Vapochromic Luminescence Accompanied by Planar Half Chair Conformational Change of a Propeller Shaped Boron Diketimininate Complex	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Chemistry - A European Journal	6. 最初と最後の頁 9302 ~ 9312
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/chem.202101107	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 Kawano Yuki, Ito Yoshinori, Ito Shunichiro, Tanaka Kazuo, Chujo Yoshiki	4. 巻 54
2. 論文標題 -Conjugated Copolymers Composed of Boron Formazanate and Their Application for a Wavelength Converter to Near-Infrared Light	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Macromolecules	6. 最初と最後の頁 1934 ~ 1942
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.macromol.0c02315	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13件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 3件）

1. 発表者名 伊藤 峻一郎, 橋詰 都, 田中 一生, 中條 善樹
2. 発表標題 ジイミンホウ素錯体の一次構造制御による固体発光性共役系高分子の創成
3. 学会等名 第70回高分子学会年次大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 伊藤 峻一郎, 伊藤 嘉孝, 田中 一生, 中條 善樹
2. 発表標題 典型元素錯体の配位子のエネルギー準位に着目した共役系高分子の光物性制御
3. 学会等名 第70回高分子討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 伊藤 峻一郎, 田中 一生, 中條 善樹
2. 発表標題 13族元素錯体を基軸とした刺激応答性発光材料の創出と応答性発現メカニズムの探究
3. 学会等名 第40回無機高分子研究討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 伊藤 峻一郎, 田中 一生, 中條 善樹
2. 発表標題 13族元素 -ジイミン錯体を基盤とした機能性発光材料
3. 学会等名 環太平洋国際化学会議 2021 (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 伊藤峻一郎, 酒井優希, 橋詰都, 田中一生, 中條善樹
2. 発表標題 ジアルジミンホウ素錯体を基盤とした発光性共役系高分子の開発と機能創出
3. 学会等名 日本化学会第102春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 伊藤 峻一郎, 田中 一生, 中條 善樹
2. 発表標題 N2 型リガンドを用いた典型元素錯体の共役系高分子化と機能性発光材料の創出
3. 学会等名 第71回高分子年次大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 伊藤 峻一郎, 田中 一生, 中條 善樹
2. 発表標題 ホウ素錯体からなる発光性元素ブロックの設計と高分子化による機能創出
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 伊藤 峻一郎, 諏訪 圭亮, 田中 一生, 中條 善樹
2. 発表標題 13 族元素 -ジイミン錯体の配位子構造変換による項間交差プロセスの 制御
3. 学会等名 2022年光化学討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 伊藤 峻一郎, 田中 一生, 中條 善樹
2. 発表標題 共役系高分子化によるジイミンホウ素錯体の刺激応答性発現
3. 学会等名 第41回無機高分子研究討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Shunichiro Ito
2. 発表標題 Functional Solid-State Luminescent Materials Based on Diiminate Complexes of Group 13 Elements and Their π -Conjugated Polymers
3. 学会等名 Japan-US Workshop on Organic/Inorganic Hybrid Materials (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Shunichiro Ito, Keisuke Suwa, Kazuo Tanaka, Yoshiki Chujo
2. 発表標題 Substituents on Boron of Organoboron Complexes Modulates Luminescent Properties via Excited Triplet States
3. 学会等名 第103回日本化学会春季年会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 伊藤 峻一郎, 田中 一生, 中條 善樹
2. 発表標題 ジアルジミンホウ素錯体からなる共役系ホモポリマーの合成と疎溶媒効果による発光強度変化
3. 学会等名 第72回高分子学会年次大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Shunichiro Ito, Kazuo Tanaka, Yoshiki Chujo
2. 発表標題 Photoluminescence and Stimuli Responsiveness of Group 13 Element Complexes and Their Conjugated Polymers
3. 学会等名 The 13th SPSJ International Polymer Conference (国際学会)
4. 発表年 2023年

〔図書〕 計2件

1. 著者名 Shunichiro Ito, Masayuki Gon, Kazuo Tanaka, Yoshiki Chujo	4. 発行年 2022年
2. 出版社 Elsevier	5. 総ページ数 696
3. 書名 Aggregation-Induced Emission (AIE): A Practical Guide (Materials Today)	

1. 著者名 Kazuo Tanaka, Masayuki Gon, Shunichiro Ito, Yoshiki Chujo	4. 発行年 2022年
2. 出版社 Wiley	5. 総ページ数 624
3. 書名 Handbook of Aggregation-Induced Emission, Volume 2: Typical AIEgens Design (Handbook of Aggregation-induced Emission, 2)	

〔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