

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 5 年 6 月 12 日現在

機関番号：32665

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2021～2022

課題番号：21K20541

研究課題名（和文）高効率円偏光燐光を目指したキラル白金錯体の創成

研究課題名（英文）Development of efficient circularly polarized phosphorescent chiral platinum complexes

研究代表者

池下 雅広（IKESHITA, Masahiro）

日本大学・生産工学部・助手

研究者番号：10908776

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 2,400,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、3次元ディスプレイやセキュリティデバイスなどの次世代光情報技術への応用を目指した高効率円偏光燐光を示す平面四配位白金錯体の創成を目的としている。特に、遷移金属錯体の構造および凝集状態と円偏光燐光特性の関連性を精査する基礎研究を行うことによって、高機能性材料を志向した研究に取り組んだ。

本研究成果として、シッフ塩基配位子をベースとした新規キラル白金錯体の開発に成功し、希薄溶液、高分子分散フィルム、無溶媒液体などの種々の状態における高効率な円偏光燐光を観測した。またその他にも、円偏光燐光を示す亜鉛、ホウ素錯体の開発にも成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、金属錯体の配位構造に由来するキラリティーに注目し、種々のキラル光物性制御法の開発を目指して研究を遂行した。円偏光燐光をはじめとするキラル光物性は、光暗号化技術や3Dディスプレイなどに応用が期待される技術であるが、高効率なキラル光学特性を示す分子の設計指針の確立が求められている。今回は、金属配位平面の配位キラリティーに着目し、キラル構造を強く円偏光燐光などの光物性に反映できるユニークな燐光性分子を構築できた点は学術および社会的にも意義深いと考えている。

研究成果の概要（英文）：In this study, we aim to create square planar platinum complexes that exhibit highly efficient circularly polarized phosphorescence for application in next-generation optical information technologies such as three-dimensional displays and security devices. In particular, we have conducted fundamental research to investigate the relationship between the structure and aggregation state of transition metal complexes and their circularly polarized luminescence properties, which is intended to be used as highly functional materials.

As a result of the research, we succeeded in developing new chiral platinum complexes based on Schiff base ligands and observed highly efficient circularly polarized phosphorescence in various states, such as dilute solutions, polymer dispersion films, and solvent-free liquids. We also succeeded to develop zinc and boron complexes that exhibit circularly polarized luminescence.

研究分野：錯体化学・有機光化学

キーワード：円偏光燐光 円二色性 キラル 遷移金属錯体 燐光燐光 白金錯体

### 1. 研究開始当初の背景

近年、高輝度ディスプレイ材料への応用を目指して、高効率な円偏光発光 (CPL) を示すキラル分子の開発に注目が集まっている。一般的に、CPL の性能は異方性因子 ( $g_{lum}$ ) で評価され、この値が理論値である  $g_{lum} = 2$  ( $I_R = 1, I_L = 0$ ) となれば完全に左右選択的な円偏光発光が達成されていることとなる。

発光性遷移金属錯体は、中心金属に依存した多様な発光特性、高効率な燐光特性の観点から有機 EL の発光素子材料として優れており、円偏光発光素子としてのキラルな遷移金属錯体の開発が期待される。しかしながら、磁氣的許容な f-f, d-d 遷移からの CPL を示す Eu や Cr 錯体は高い  $g_{lum}$  を示す一方で発光量子収率 ( $\Phi$ ) が低く、ラポルテ許容遷移から CPL を示す Pt や Ir 錯体は高い  $\Phi$  ながら  $g_{lum}$  が非常に小さい値をとる。この  $g_{lum}$  と  $\Phi$  の間でのトレードオフ関係を克服し、 $g_{lum}$  が大きいかつ高い  $\Phi$  を示すキラル分子を開発することが、高効率 CPL デバイスへのさらなる応用的利用に向けた現時点での最重要課題となっている。

### 2. 研究の目的

本研究では、点不斉、配位キラルティーおよび超分子キラルティーを活用し、電子遷移における明確な分子不斉空間の構築を目的としている。具体的に、配位形式によるキラルティーを持たない平面四配位白金錯体に対して、独自の分子設計を施すことによって高効率円偏光燐光の実現を目指す。さらに、磁氣的許容・ラポルテ禁制の f-f, d-d 遷移からの発光を示す錯体では困難な分子修飾による発光色調チューニングや外部環境 (温度、磁場、電場、力学刺激) に対して誘発される CPL スwitching などを目指して研究を行った。

### 3. 研究の方法

キラルなシッフ塩基配位子を用い、高いキラル光学能を示す燐光性白金錯体を構築する。なお、本研究においては、アルデヒド誘導体と市販品の光学純粋なアミンを用いて脱水縮合することで目的とするキラル配位子の合成を行った。また、当初の研究計画で予定していた燐光性の白金錯体だけでなく、類似配位子を用いた蛍光性亜鉛・ホウ素錯体の合成も行いそのキラル光学特性について評価を行った。

### 4. 研究成果

(1) キラルサレン型 4 座配位子を有する円偏光燐光性 Pt(II) 錯体の合成 (図 1, *Chem. Lett.* **2022**, *51*, 832–835)

本研究では、キラルサレン型 Pt(II) 錯体 **1a** および配位子の  $\pi$  共役系を拡張させた **1b** を新たに合成し、それらの円偏光燐光特性の調査を行った。その結果、希薄 DMF 溶液状態において黄色またはオレンジ色の燐光発光が観測され、いずれの錯体においても (S,S)-体では左巻き、(R,R)-体では右巻きの円偏光燐光が観測された。得られた CPL スペクトルから  $g_{lum}$  値を算出したところ、いずれの錯体においても  $10^{-3}$  オーダーであった。この値はこれまでに報告されている円偏光燐光性 Pt(II) 錯体の中では中程度のものである。

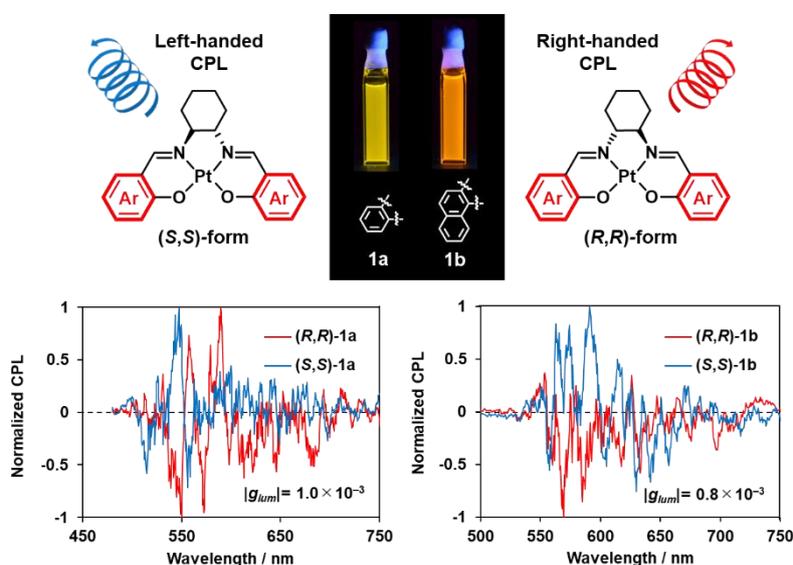


図 1. キラルサレン型 Pt(II) 錯体 **1** の構造と希薄 DMF 溶液状態における円偏光発光特性

(2) シッフ塩基配位子を有するキラル Pt(II) 錯体の折り曲げに基づく円偏光発光の発現 (図 2, *ChemistryOpen* 2022, 11, e202100277)

本研究では、*trans* 型配位構造を有するキラル Pt(II) 錯体 **2a** および **2b** の合成を行った。密度汎関数理論 (DFT) 計算により、(*S,S*)-**2a** および (*S,S*)-**2b** の構造最適化を行ったところ、嵩高いシクロヘキシル基を有する (*S,S*)-**2a** では配位平面が折れ曲がったおわん型構造、分岐アルキル鎖を有する (*S,S*)-**2b** では平面型構造が得られた。続いて、ポリメチルメタクリレート (PMMA) に錯体を分散させた薄膜を作成し、CPL 測定を行った。その結果、**2b** は円偏光発光を示さなかった一方で、**2a** では 590 nm 付近を発光極大とする円偏光発光を、 $g_{lum} = 3.6 \times 10^{-3}$  で観測することに成功した。これらの結果は、おわん型構造がキラル光学特性の向上に優位に働いていることを示している。

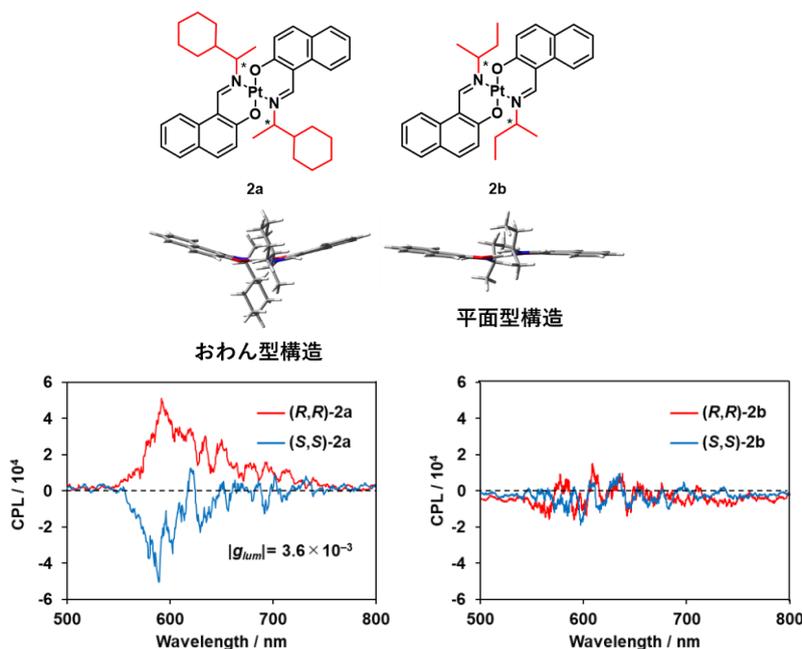


図 2. キラル Pt(II) 錯体 **2** の構造と PMMA 分散フィルム状態における円偏光発光特性

(3) 無溶媒液体状態で円偏光発光を示す Pt(II) 錯体の開発 (図 3, *ChemPhotoChem* 2023, in press (DOI: 10.1002/cptc.202300010))

本研究では、キラルサレン型 Pt(II) 錯体に対して、低融点化を促進する柔軟なポリエチレングリコール (PEG) 鎖を 4 つ導入した錯体 **3** の合成を行った。錯体 **3** は常温常圧下で粘性固体であり、44 °C と比較的温和な条件で融解した。続いて、融解させたサンプルを室温まで冷却したところ、30 分以上液体状態を保持することに加え、黄色の発光を示すことが判明した。さらに、液体状態における CPL 測定を行ったところ、希薄溶液状態と比較して約 7 倍もの  $g_{lum}$  値が観測された。現在、室温以下の融点を有する類縁体の合成および液状化に伴う CPL 増強のメカニズム解明に向けて検討を進めている。

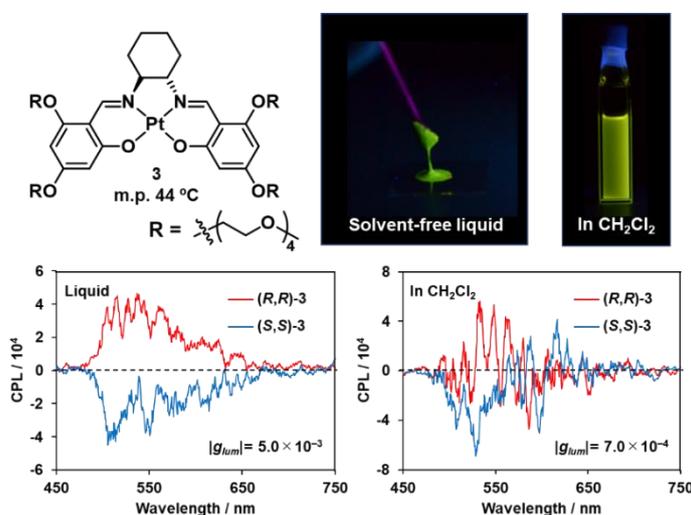


図 3. キラル Pt(II) 錯体 **3** の構造と無溶媒液体および希薄溶液状態における円偏光発光特性

(4) キラルシッフ塩基配位子を有する Zn(II)錯体の円偏光発光特性制御 (図 4, *Chem. Commun.* 2022, 58, 7503–7506)

本研究では、キラルシッフ塩基配位子を有する Zn(II)錯体の合成を行い、溶液および KBr 分散ペレット状態における CPL 特性の調査を行った。その結果、外部環境に依存して CPL 特性のシグナル反転を示し、同一エナンチオマーであるにもかかわらず溶液状態では正、KBr 分散ペレット状態では負の CPL が観測された。単結晶 X 線構造解析および DFT 計算による考察からこの CPL シグナル反転は、配位子の不斉炭素によって誘発される  $\Delta$  および  $\Lambda$  の配位キラリティー変化が鍵となっていることが判明した。

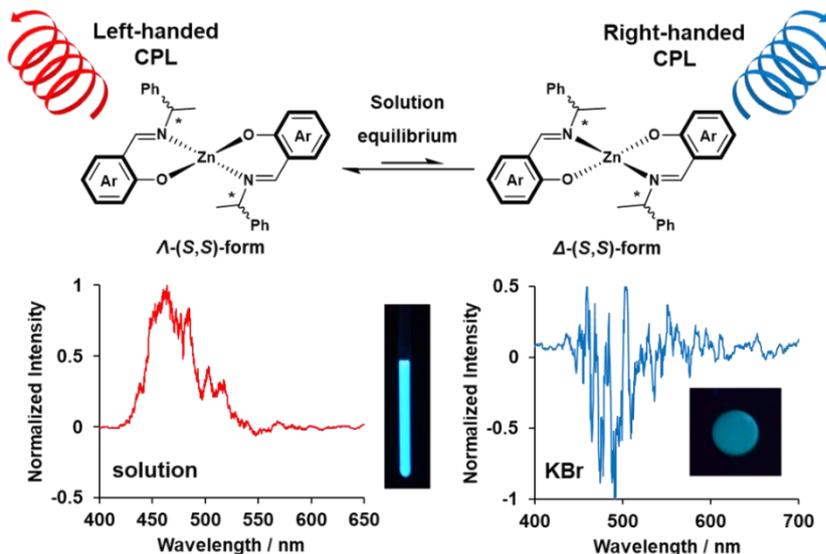


図 4. キラル Zn(II)錯体の構造と希薄溶液および KBr 分散ペレット状態における円偏光発光特性

(5) マルチカラー円偏光発光を示すキラルホウ素錯体の合成 (図 5, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2022, 24, 15502–15510)

本研究では、高い発光色調制御性を併せもつ CPL 材料の構築を目指し、キラルシッフ塩基型ホウ素錯体の合成および CPL 特性評価を行った。その結果、配位子の  $\pi$  共役系拡張に基づく色調制御に成功し、青色から赤色までの円偏光発光を示す材料の開発に成功した。さらに、本錯体をドロップキャスト法によって作成した薄膜においては、最大  $1.9 \times 10^{-2}$  の  $g_{lum}$  値を有する CPL を観測することにも成功した。

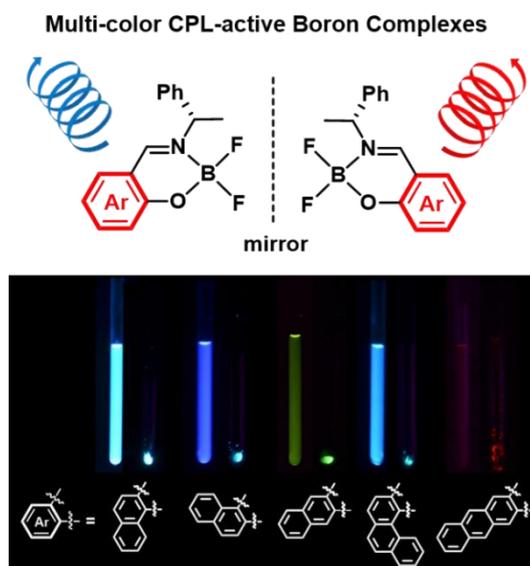


図 5. キラルホウ素錯体の希薄溶液状態におけるマルチカラー円偏光発光特性

(6) 外部環境応答型円偏光発光を示すキラルホウ素錯体の合成 (図 6, *RSC Adv.* **2022**, *12*, 34790–34796)

本研究では、ジエチルアミノ基を有するキラルホウ素錯体を新たに合成し、その CPL 特性について調査を行った。その結果、本錯体は外部環境に依存して円偏光発光の色調および強度が変化することを見出した。合成した錯体の有機溶液中における発光スペクトル測定を行ったところ、極性溶媒中 ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , THF, etc.) では青白い発光、非極性溶媒中 (Toluene) では強い青色の発光を示した。続いて、溶液中および KBr 粉末に分散させたペレット状態における CPL スペクトル測定を行ったところ、KBr 分散ペレット状態においては溶液状態と比較して 8 倍以上の向上が見られた。これは凝集状態における超分子キラリティーの発現が起因していると考えられる。

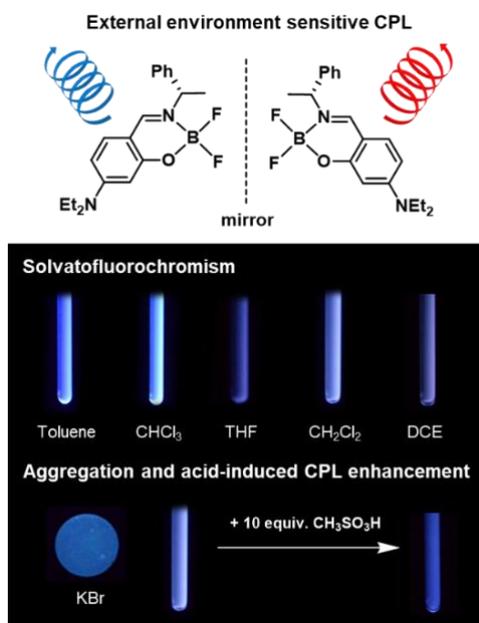


図 6. 外部環境応答型円偏光発光を示すキラルホウ素錯体

(7) 高効率円偏光発光を示すキラル 2 核ホウ素錯体の合成 (図 7, *ChemPhotoChem* **2023**, *7*, e20220318)

本研究では、ナフタレン骨格を有するキラルシッフ塩基 2 核ホウ素錯体の合成を行い、それらの光物性に関して調査を行った。これらの錯体は、希薄溶液中および KBr 分散ペレット状態において、紫外線照射により強い蛍光発光を発した。また、それぞれの状態における CPL スペクトルを測定したところ、溶液状態と比較して KBr 分散ペレット状態では CPL 強度が増強され、最大で  $1.2 \times 10^{-2}$  の  $g_{\text{lum}}$  値を観測した。

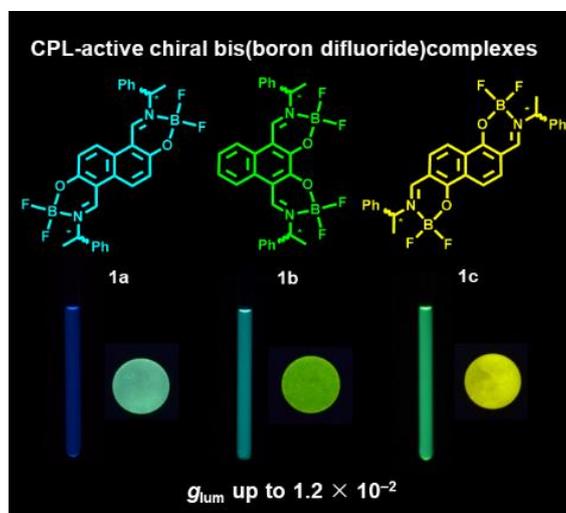


図 7. キラル 2 核ホウ素錯体の構造と紫外線照射下における発光特性

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計8件（うち査読付論文 8件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Ikeshita Masahiro, Furukawa Sho, Ishikawa Takahiro, Matsudaira Kana, Imai Yoshitane, Tsuno Takashi	4. 巻 11
2. 論文標題 Enhancement of Chiroptical Responses of trans Bis[(iminomethyl)naphthoxy]platinum(II) Complexes with Distorted Square Planar Coordination Geometry	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 ChemistryOpen	6. 最初と最後の頁 e202100277
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/open.202200061	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 Ikeshita Masahiro, Mizugaki Momo, Ishikawa Takahiro, Matsudaira Kana, Kitahara Maho, Imai Yoshitane, Tsuno Takashi	4. 巻 58
2. 論文標題 Sign control of circularly polarized luminescence of chiral Schiff-base Zn(II) complexes through coordination geometry changes	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Chemical Communications	6. 最初と最後の頁 7503 ~ 7506
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d2cc01959k	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 Ikeshita Masahiro, Yamamoto Takuho, Watanabe Shinya, Kitahara Maho, Imai Yoshitane, Tsuno Takashi	4. 巻 51
2. 論文標題 Circularly Polarized Luminescence of Chiral Platinum(II) Complexes with Tetradentate Salen Ligands	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 832 ~ 835
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/cl.220224	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 Ikeshita Masahiro, Suzuki Takato, Matsudaira Kana, Kitahara Maho, Imai Yoshitane, Tsuno Takashi	4. 巻 24
2. 論文標題 Multi-colour circularly polarized luminescence properties of chiral Schiff-base boron difluoride complexes	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Physical Chemistry Chemical Physics	6. 最初と最後の頁 15502 ~ 15510
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d2cp01861f	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 Ikeshita Masahiro, He Hongxi, Kitahara Maho, Imai Yoshitane, Tsuno Takashi	4. 巻 12
2. 論文標題 External environment sensitive circularly polarized luminescence properties of a chiral boron difluoride complex	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 RSC Advances	6. 最初と最後の頁 34790 ~ 34796
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d2ra07386b	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 Ikeshita Masahiro, Oka Taichi, Kitahara Maho, Imai Yoshitane, Tsuno Takashi	4. 巻 7
2. 論文標題 Circularly Polarized Luminescent Bis(Boron Difluoride) Complexes with Chiral Schiff base Ligands	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 ChemPhotoChem	6. 最初と最後の頁 e20220318
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/cptc.202200318	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 Ikeshita Masahiro, Orioku Kota, Matsudaira Kana, Kitahara Maho, Imai Yoshitane, Tsuno Takashi	4. 巻 -
2. 論文標題 Liquid Based Circularly Polarized Phosphorescence of a Chiral Schiff Base Platinum(II) Complex Bearing Polyethylene Glycol Chains	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 ChemPhotoChem	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/cptc.202300010	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 Ikeshita Masahiro, Oka Taichi, Kitahara Maho, Seika Suzuki, Imai Yoshitane, Tsuno Takashi	4. 巻 -
2. 論文標題 Circularly Polarized Luminescence of Chiral Schiff-base Boron Difluoride Complexes Liquefied with Polyethylene Glycol Chains	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/cl.230177	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9件(うち招待講演 0件/うち国際学会 0件)

1. 発表者名 渡邊伸安 , 北原真穂 , 今井喜胤 , 池下雅広 , 津野孝
2. 発表標題 らせん型円偏光発光性キラルホウ素錯体の合成
3. 学会等名 日本化学会第103春季年会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 何 鴻曦 , 北原 真穂 , 今井 喜胤 , 池下 雅広 , 津野 孝
2. 発表標題 外部環境に敏感な円偏光発光性キラルホウ素錯体の光学特性
3. 学会等名 日本化学会第103春季年会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 岡太一 , 池下雅広 , 北原真穂 , 今井喜胤 , 津野孝
2. 発表標題 キラルシッフ塩基配位子を有した円偏光発光性二核ホウ素錯体の合成
3. 学会等名 日本化学会第103春季年会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 渡邊 伸安 , 池下 雅広 , 津野 孝
2. 発表標題 螺旋型白金( )錯体の合成とキラル光学特性
3. 学会等名 錯体化学会 第72回討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 池下 雅広 , 水書 百望 , 石川 貴大 , 松平 華奈 , 北原 真穂 , 今井 喜胤 , 津野 孝
2. 発表標題 キラルシッフ塩基配位子を有するZn(II)錯体の円偏光発光特性制御
3. 学会等名 錯体化学会 第72回討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 池下 雅広 , 水書 百望 , 石川 貴大 , 松平 華奈 , 北原 真穂 , 今井 喜胤 , 津野 孝
2. 発表標題 シッフ塩基Zn(II)錯体の配位構造変化に基づく円偏光発光特性制御
3. 学会等名 第33回配位化合物の光化学討論会
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

<p>分子の「折り曲げ」に基づく新たな円偏光発光分子の開発に成功  <a href="https://www.cit.nihon-u.ac.jp/news/39076.html">https://www.cit.nihon-u.ac.jp/news/39076.html</a></p> <p>室温で円偏光りん光を発する液体材料の開発に成功 ~次世代セキュリティインクへの応用に期待~  <a href="https://www.cit.nihon-u.ac.jp/news/39180.html">https://www.cit.nihon-u.ac.jp/news/39180.html</a></p> <p>安価な有機ホウ素化合物を用いてマルチカラー円偏光発光を実現!  <a href="https://www.cit.nihon-u.ac.jp/news/39103.html">https://www.cit.nihon-u.ac.jp/news/39103.html</a></p>
--

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