

整理番号	2023-J-035	報告者氏名	池下 雅広
------	------------	-------	-------

研究課題名

シッフ塩基配位子を用いた円偏光発光性液化錯体の開発

<代表研究者>	機関名：日本大学生産工学部	職名：助教	氏名：池下 雅広
<共同研究者>	機関名：日本大学生産工学部	職名：教授	氏名：津野 孝
	機関名：近畿大学理工学部	職名：教授	氏名：今井 喜胤
	機関名：横浜市立大学	職名：教授	氏名：篠崎 一英
	機関名：横浜市立大学	職名：助教	氏名：服部 伸吾

<研究内容・成果等の要約>

近年、三次元ディスプレイをはじめ、光暗号通信などの高度な光情報プロセッシングへの応用を志向したキラルな光、円偏光の利用に注目が集まっている。現在円偏光は、無偏光の発光源から円偏光フィルターを通して作り出されており、この方法ではフィルターによる光強度の大幅な減少が生じる。そこで、左右どちらかの円偏光が過剰な円偏光発光 (CPL) を示すキラルな化合物を利用することで、フィルター無しに円偏光を作り出す技術の開発がエネルギー効率の向上に向けた重要な研究課題となっている。さらに、CPL 材料を活用した3次元有機EL (3D-OLED) ディスプレイ技術の開発にも大きな注目が集まっており、よりエネルギー変換効率の高い材料の創成が待たれる。本研究ではフレキシブル有機ELディスプレイへの応用を志向し、無溶媒液体状態でCPLを示す材料の開発に取り組んだ。主な研究対象として簡便に合成可能かつ高い発光性・光安定性を兼ね備えたシッフ塩基錯体に着目し、低融点化を促進するポリエチレングリコール (PEG) 鎖を導入することで高機能な発光性液体材料の開発を目指して研究を行った。

まずPEG鎖の導入に伴う低融点化を検討するため、シッフ塩基配位子の窒素原子上にPEG鎖を導入した蛍光性ホウ素錯体の合成を行った。その結果、室温下でも無溶媒液体状態を保持する材料の開発に成功し、発光性ドーパントを溶解させることによって単分子では困難な白色発光を実現した。続いて上述のホウ素錯体に軸性キラリティーを導入し、CPL 活性な無溶媒液体材料の開発に取り組んだ。結果としてPEG鎖の導入に伴う室温液状化は達成されなかったものの、凝集状態における流動性の向上を活かしたCPL性能の向上を達成した。また、これらの研究過程で高効率なCPLを発するらせん状分子、外部環境に応答して動的にキラリティーが変化するホウ素錯体、CPL輝度と π 共役系拡張の相関の解明にも成功した。さらに、燐光性白金錯体を用いたCPL材料の開発にも着手し、世界初の超音波刺激によるCPLの瞬時制御および軸性キラリティー骨格を活用した高効率円偏光燐光実現にも成功した。本研究成果は、高輝度な有機CPL材料開発のための重要な分子設計指針となることが予想される。

<研究発表（口頭、ポスター、誌上別）>

査読付き論文

1. **M. Ikeshita***, M. Ichinose, D. Suzuki, J. Ono, Y. Imai, T. Tsuno “Controlling Sign and Magnitude of Circularly Polarized Luminescence of Axially Chiral Schiff-base Boron Difluoride Complexes Bearing Polyethylene Glycol Chains” *Chirality* *accepted*.
2. **M. Ikeshita***, I. Shimizu, S. Watanabe, T. Yamada, S. Suzuki, S. Tanaka, S. Hattori, K. Shinozaki, Y. Imai, T. Tsuno “Circularly Polarized Phosphorescence Properties of Binuclear Cyclometalated Platinum(II) Complexes Bearing Axially Chiral Schiff-base Ligands” *Inorg. Chem.* **2024**, *in press*. (DOI: 10.1021/acs.inorgchem.4c03675)
3. **M. Ikeshita***, S. Watanabe, T. Oka, A. Kuroda, S. Suzuki, D. Suzuki, Y. Imai, T. Tsuno “Enhancement of Circularly Polarized Luminescence Brightness of Schiff-base Diphenylboron and 9-Borafluoren-9-yl Complexes” *ChemPhotoChem* **2024**, e202400265.
4. **M. Ikeshita***, K. Takahashi, N. Hara, S. Kawamorita, N. Komiya, T. Naota “Ultrasound-induced Circularly Polarized Luminescence Based on Homochiral Aggregation of Clothespin-Shaped Pt(II) Complexes” *Responsive Mater.* **2024**, 2, e20240017. (Front Cover)
5. **M. Ikeshita***, A. Kuroda, S. Suzuki, Y. Imai, T. Tsuno “Switching of Circularly Polarized Luminescence via Dynamic Axial Chirality Control of Chiral Bis(Boron difluoride) Complexes with Salen Ligands” *ChemPhotoChem* **2024**, 8, e202400110.
6. **M. Ikeshita***, M. Ichinose, T. Tsuno “Luminescent solvent-free liquids based on Schiff-base boron difluoride complexes with polyethylene glycol chains” *Soft Mater* **2024**, 20, 2178–2184.
7. **M. Ikeshita***, S. Watanabe, S. Suzuki, M. Kitahara, Y. Imai, T. Tsuno “Circularly Polarized Luminescence from Schiff-base [4]Helicene Boron Complexes” *Chem. Asian J.* **2024**, 19, e202301024. (Front Cover)

口頭発表

1. ○ 池下雅広, 渡邊伸安, 鈴木聖香, 北原真穂, 今井喜胤, 津野孝 “[4]ヘリセン骨格を有するらせん型錯体の合成と円偏光発光特性” 第51回有機典型元素化学討論会, 2024年12月6日.
2. ○ 池下雅広, 黒田歩夢, 鈴木聖香, 今井喜胤, 津野孝 “キラル2核ホウ素錯体の動的軸性キラリティー制御に基づく円偏光発光スイッチング” 第34回基礎有機化学討論会, 2024年9月12日.
3. ○ **Masahiro Ikeshita**, Ayumu Kuroda, Seika Suzuki, Yoshitane Imai, Takashi Tsuno “Switching of Circularly Polarized Luminescence via Dynamic Axial Chirality Control of Chiral Boron Difluoride Complexes” International Congress on Pure & Applied Chemistry Mongolia 2024, 2024年8月29日.
4. ○一ノ瀬 未来, 池下雅広, 津野孝 “液状化二フッ化ホウ素錯体の合成と発光色調制御” 日本化学会第104春季年会, 2024年3月20日.

ポスター発表

1. ○ 一ノ瀬 未来, 鈴木大哉, 今井喜胤, 池下雅広, 津野孝 “ポリエチレングリコール鎖を導入した軸性キラルホウ素錯体のキラル光学特性” 第34回基礎有機化学討論会, 2024年9月12日.
2. ○ 佐竹未有, 鈴木大哉, 今井喜胤, 池下雅広, 津野孝 “ピレン骨格を有するホウ素錯体の動的軸性キラリティー制御に基づくモノマー/エキシマー発光スイッチング” 第34回基礎有機化学討論会, 2024年9月12日.
3. ○ **Masahiro Ikeshita**, Ayumu Kuroda, Seika Suzuki, Yoshitane Imai, Takashi Tsuno “Controlling Circularly Polarized Luminescence Properties of Chiral Boron Difluoride Complexes Based on Dynamic Axial Chirality” 34th International Symposium on Chirality, 2024年8月28日.

<研究の目的、経過、結果、考察（5000 字程度、中間報告は 2000 字程度）>

研究目的

近年、三次元ディスプレイをはじめ、光暗号通信などの高度な光情報プロセッシングへの応用を志向したキラルな光、円偏光の利用に注目が集まっている（図 1）。現在円偏光は、無偏光の発光源から円偏光フィルターを通して作り出されており、この方法ではフィルターによる光強度の大幅な減少が生じる。そこで、左右どちらかの円偏光が過剰な円偏光発光（CPL）を示すキラルな化合物を利用することで、フィルター無しに円偏光を作り出す技術の開発がエネルギー効率の向上に向けた重要な研究課題となっている（図 1）。

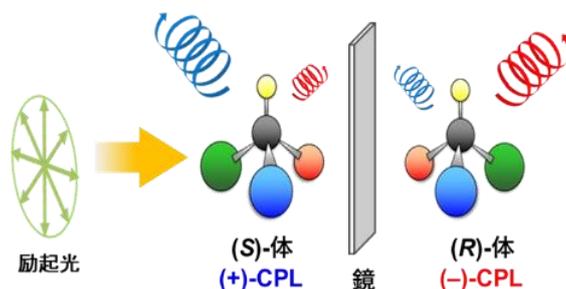


図 1. キラル分子の円偏光発光（CPL）

さらにごく最近、フレキシブル有機 EL ディスプレイへの利用性から、液体状態で CPL を示す材料の開発に注目が集まっている。液体材料は柔軟かつ容易に加工や形状変更可能で

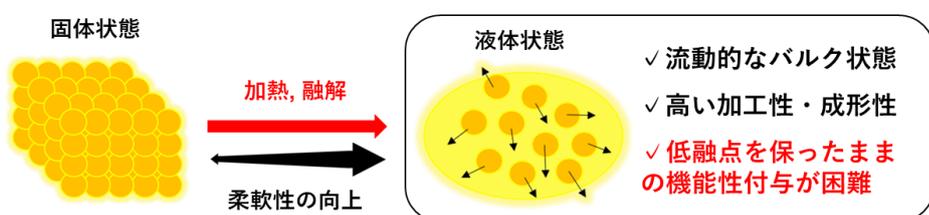


図 2. 物質の固液相転移の概念図と液体材料の利点

あり、従来の固体材料と比してより幅広い形状・サイズのデバイスに適用することが可能である。さらに、固体状態とは異なる流動的なバルク状態から、外部刺激による形態変化に伴う高度な機能性の発現も期待できる（図 2）。

本研究では、簡便に合成可能かつ高い発光性・光安定性を兼ね備えたシッフ塩基錯体を主な研究対象とし、低融点化を促進するポリエチレングリコール（PEG）鎖を導入することで、高機能な発光性液体材料の開発を目指して研究を行った（図 3）。シッフ塩基錯体は、凝集誘起発光（AIE; Aggregation Induced Emission）を示す基本骨格としても広く知られ、液体状態における凝集消光の回避も

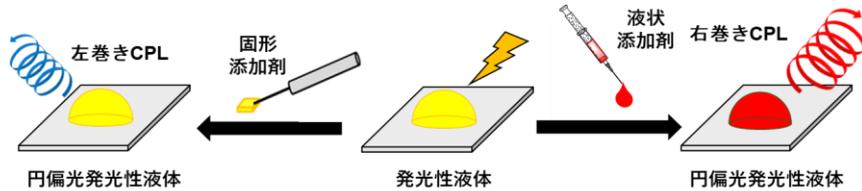
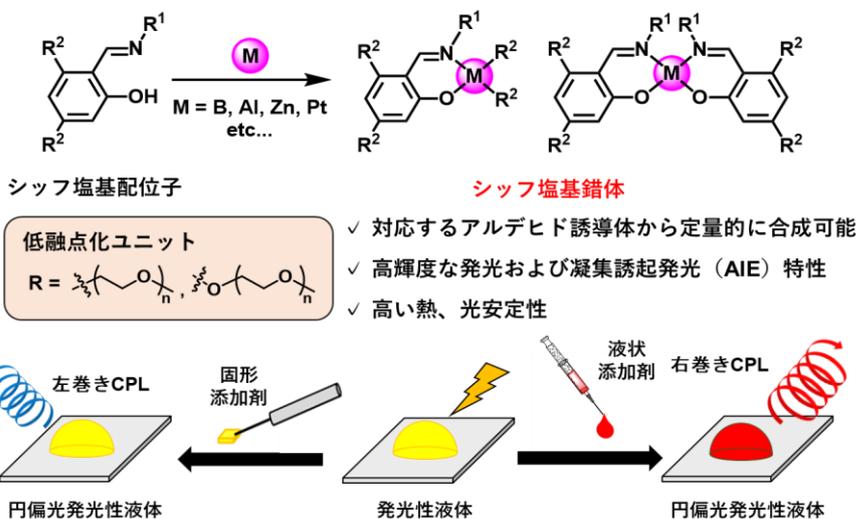


図 3. 本研究で対象とする液状化錯体の基本骨格と目指す機能化

見込める。本研究においては実際に発光性ホウ素含有骨格に対して PEG 鎖を導入したアキラル錯体 **1** およびキラル錯体 **2** の合成を行い、その熱的特性および光学特性の調査を行った（図 4）。その結果、錯体 **1** においては室温下で無溶媒液体状態を保持し、固体ドーパントの取り込みに基づく発光色調の制御にも成功した。一方、錯体 **2** は融点が 90 °C 程度となり円偏光発光性無溶媒液体状態の形成はできなかつたが、凝集状態において強い円偏光発光を示すことを見出した。また、一連の研究の中で種々の高効率な円偏光発光性錯体の開発にも成功したので併せて報告する。

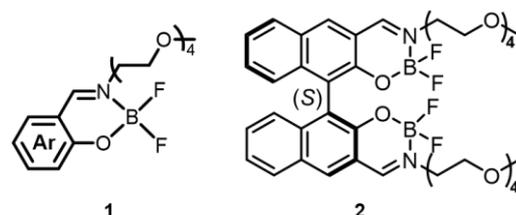


図 4. PEG 鎖を有する発光性ホウ素錯体

① PEG 鎖の導入に基づく発光性ホウ素錯体の液状化 (Soft Mater 2024)

申請者はシッフ塩基配位子を有するホウ素錯体が希薄溶液中ならびに固体状態において高効率な蛍光発光を示し、さらにその色調を配位子の π 共役系に依存して制御可能なことを報告している (Ikeshta *et al.* *PCCP* **2022**, *24*, 15502)。さらにシッフ塩基の芳香族環状に PEG 鎖を導入することで融点の低下に成功し、室温下で青色 CPL を発する液体材料の開発にも成功している (Ikeshta *et al.* *Chem. Lett.* **2023**, *52*, 556)。本研究では、液状化ホウ素錯体のさらなる発光能および色調制御性の向上を目指し、シッフ塩基配位子の窒素上に PEG 鎖を導入したホウ素錯体 **1a-d** を設計した (図 5 上)。PEG 鎖を有するシッフ塩基配位子は *N*-3,6,9,12-tetraoxatridecylamine とアルデヒド誘導体をエタノール中で反応させることにより合成した。さらに、得られた配位子と $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ を反応することで、錯体 **1a-d** を良好な収率 (50–80%) で得ることができた。同定は ^1H , ^{13}C NMR, IR, 質量分析 (HRMS) によって行うことに成功している。錯体 **1a-d** は室温下で流動性をもつ液体状態であり、紫外線照射化で強い蛍光発光を示した (図 5 下)。その蛍光色はシッフ塩基配位子の π 共役系に依存して変化し、青・緑・黄色の発光が観測された。また、蛍光量子収率 **1b** において最大で 26% と算出された。

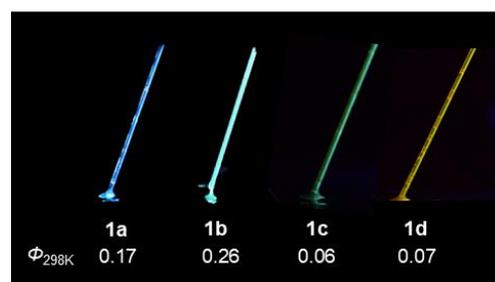
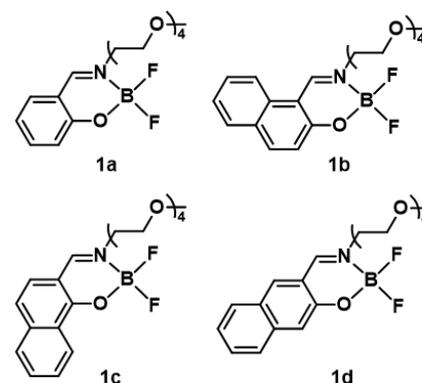


図 5. ホウ素錯体 **1** の構造と紫外線照射下で発光挙動

続いて錯体 **1a-d** の熱物性を DSC により分析したところ、 -41 $^{\circ}\text{C}$ にガラス転移点にベースライン変化が観測された (図 6)。このことから錯体 **1a-d** は室温以下に融点を有する液体材料であることが確認された。液体材料の有用な特性の一つとして、種々のドーパントを他の溶媒やホスト材料などを用いずにそのまま溶解可能なことが挙げられる。本研究では、青色発光を示す錯体 **1a** に対して、緑色発光性固体の Alq_3 ならびに赤色発光性固体のルブレンを溶解させることでさらなる発光色調制御を検討した (図 7a)。図 7b に発光性固体を溶解させたサンプルの発光写真を示す。溶解させる固体の比率を I-V の順に増やしていくことにより、発光色調の長波長化が観測された。さらにホウ素錯体に対して適当な比率でドーパントを混合させることにより、単分子では実現困難な白色領域の発光を実現することにも成功した。

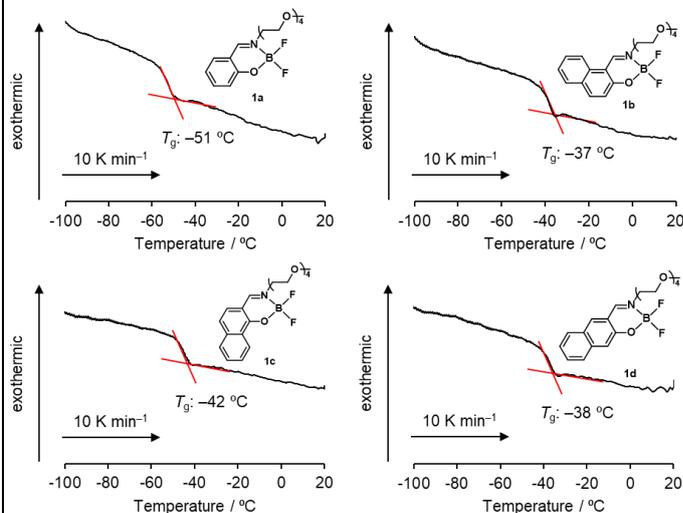


図 6. 錯体 **1a-d** の DSC 分析結果

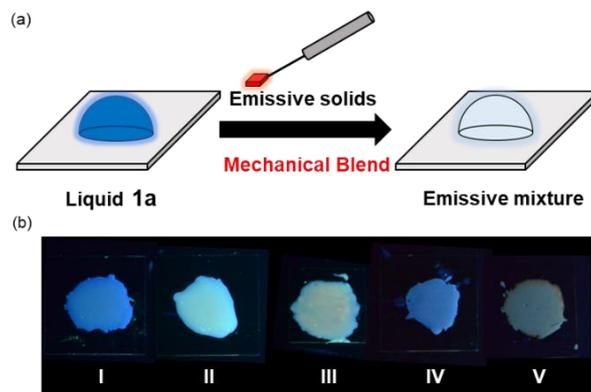


図 7. (a) 錯体 **1a** への有機ドーパント添加の模式図 (b) Alq_3 およびルブレンを混合させた試料の発光写真

② PEG 鎖を導入した軸性キラルホウ素錯体の合成と CPL 増強(Chirality accepted)

錯体 **1a-d** はキラリティーを持たないため、CPL 不活性であった。そこで、軸性キラリティーを有する 1,1'-ビナフチル骨格をシッフ塩基配位子に組み込んだホウ素錯体 **2** を新たに設計し、無溶媒液体状態で高効率な CPL を発する材料の開発を目指した (図 8)。錯体 **2** は市販品の光学純粋な(S)-BINOL または(R)-BINOL から 5 段階の反応で合成することに成功し、同定は ^1H , ^{13}C NMR, IR, 質量分析 (HRMS) によって行った。錯体 **2** は黄色の粘性固体として得られ、融点測定を行ったところ 97–98 °C で融解が確認されたため、当初の目的である室温液状化材料とはならなかった。一方、参照物質として合成した窒素上にメトキシエチル基を導入した錯体は 300 °C 以上の融点を有しており、PEG 鎖導入による分子の流動性の向上および低融点化は確認された。

合成した錯体の光学特性の調査を行ったところ、ジクロロメタンに溶解させた希薄溶液状態においては紫外線照射下で黄色の蛍光発光が観測された。また、CPL 測定を行ったところ、 10^{-4} オーダーの g_{lum} 値を有する非常に弱いシグナルが観測された (図 9 点線)。続いて PEG 鎖の導入に基づく流動性の向上の優位性を実証するため、ドロップキャスト法による薄膜形成の検討を行った。その結果、参照物質であるメトキシエチル基を導入した錯体は不透明な微結晶を形成したのに対し、PEG 鎖を有する錯体 **2** では透明かつ均一な薄膜の形成が確認された (図 9 写真)。錯体 **2** は薄膜状態においても溶液と同様の黄色蛍光発光を示したが、CPL スペクトルを測定したところ、 10^{-3} オーダーの g_{lum} 値を有する強いシグナルが観測された。さらに興味深いことに、その CPL 符号は溶液状態と比較して反転しており、凝集に基づく劇的な CPL 特性変化が観測される結果となった。

薄膜状態における CPL の増強と符号反転について考察するため、DFT 計算による理論的解析を行った。計算は計算コストの削減のため、メトキシエチル基を有する参照化合物の構造を用いて行った。図 10 にモデル化合物における 1,1'-ビナフチル骨格の 2 面角と g_{lum} 値の相関を示す。結果として、ビナフチル 2 面角が鈍角 ($90 < \varphi$) のトランソイド構造においては、 10^{-4} オーダーの g_{lum} 値を有する弱い CPL の発現が予測された一方で、鋭角 ($90 > \varphi$) のシソイド構造では符号の反転した $g_{\text{lum}} = 10^{-3}$ オーダーの強い CPL が予測される結果となった。これらの結果から、錯体 **2** で観測された薄膜の形成に基づく CPL 符号反転および強度の増強は、分子の凝集に伴う 1,1'-ビナフチル 2 面角の固定化が鍵となっていると結論付けた。

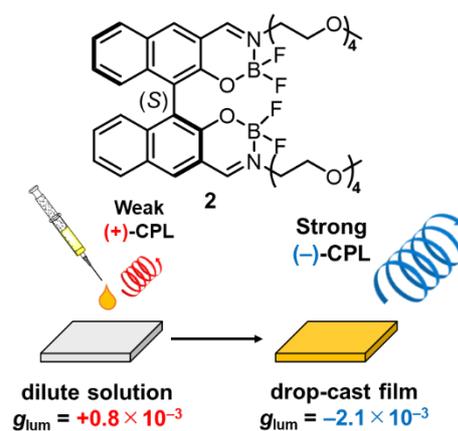


図 8. 軸性キラルホウ素錯体 **2** の薄膜形成に伴う CPL 増大

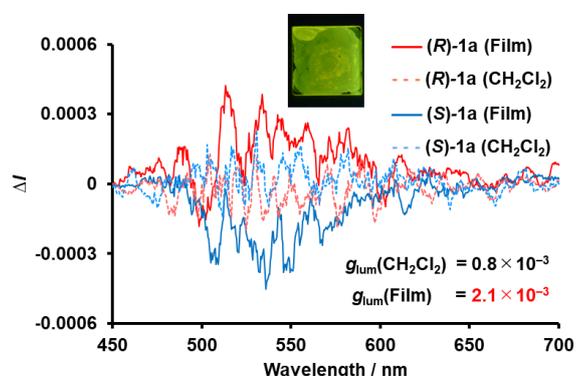


図 9. 錯体 **2** のジクロロメタン溶液ならびにドロップキャストフィルム状態における CPL スペクトル

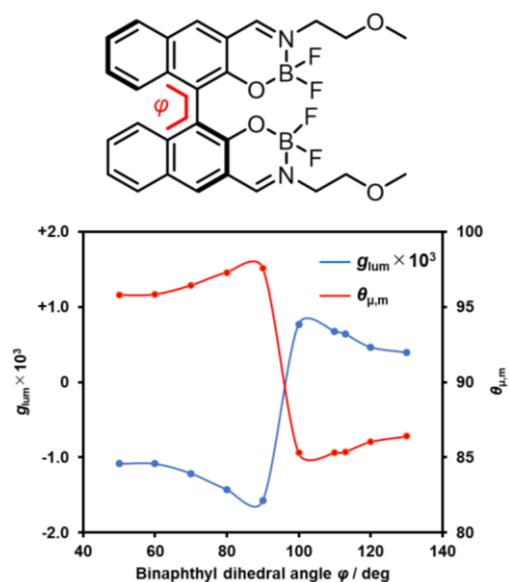


図 10. DFT 計算に基づく 1,1'-ビナフチル骨格の 2 面角と g_{lum} 値の相関予測

③ らせん型ホウ素錯体の合成と CPL 特性 (Chem. Asian J. 2024, Front Cover)

ベンゼン環がオルト位で縮環した化合物群であるヘリセンは、右巻き (*P* 体) あるいは左巻き (*M* 体) のらせん不斉を示し、その特異ならせん構造に起因した高効率な CPL を示すことが知られている。本研究ではヘリセン類の動的ならせん構造変化に基づく CPL 制御を目指し、フェネチルアミン骨格を不斉源とした [4]ヘリセン配位子の設計および種々のらせん型錯体の合成検討を行った (図 11 左)。

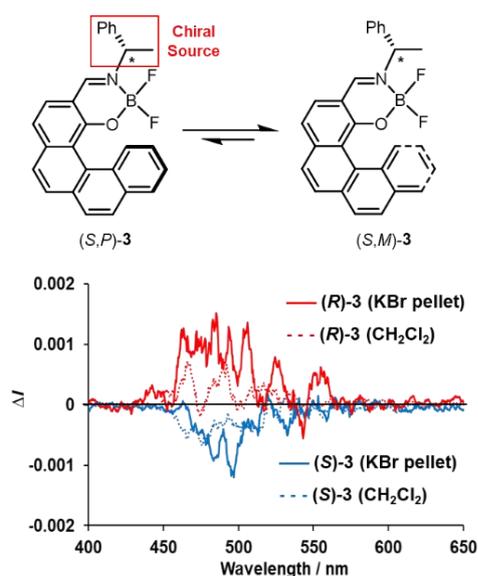


図 11. らせん型ホウ素錯体 **3** の CPL 特性 (左) 掲載誌表紙 (右)

(*S*)-**3** の温度可変 ^1H NMR 測定から、ジアステレオマーの関係にある (*S,M*)-**1** および (*S,P*)-**1** の存在が確認され、室温下では早いらせん反転に伴う平衡を生じていることが明らかとなった。一方、単結晶 X 線構造解析では (*S,M*)-**3** のみの構造が確認され、不斉源によって一方向のらせんキラリティーが誘起されていることが判明した。**3** は、 CH_2Cl_2 溶液中ならびに単結晶をすりつぶして作成した KBr 分散ペレット状態にて CPL を発現し、異方性因子 (g_{lum}) はそれぞれ 1.1×10^{-3} 、 2.6×10^{-3} であった。固体中における g_{lum} 値の向上は、[4]ヘリセン骨格の固定化が鍵となっていることが示唆される。本研究成果は査読者からの高い評価を受けて国際学術誌 Chemistry – An Asian Journal の表紙として採択された (図 12 右)。

④ 動的軸性キラリティーを有するホウ素錯体の合成と CPL 特性 (ChemPhotoChem 2024)

外部環境や外部刺激によって CPL の強度・色調・回転方向を制御できる分子は、センサー材料や光暗号通信などへの応用が期待でき、近年その開発が精力的に行われている。我々はこれまでに、キラルなシッフ塩基配位子を活用し、高輝度な CPL を示すホウ素錯体の開発を進めてきた。本研究では、キラル salen 型配位子を有する 2 核ホウ素錯体が、動的な軸性キラリティーの制御に基づく CPL 特性変化を示したので報告する。

種々の有機溶媒中におけるホウ素錯体の CPL スペクトルを測定したところ、低極性溶媒中では正、高極性溶媒中では負のシグナルを示した (図 12 左下)。また、希薄ジクロロメタン溶液中において温度可変 (VT) CPL を測定した結果、 -20°C 以下で CPL シグナルの反転を観測した (図 12 右下)。VT-NMR 測定および DFT 計算による解析の結果、C–N 単結合を軸としたアトロプ異性体である (S_C, S_C, S_A, S_A) 体と (S_C, S_C, R_A, R_A) 体のジアステレオマー比率変化が CPL スイッチングの鍵となっていることが判明した。

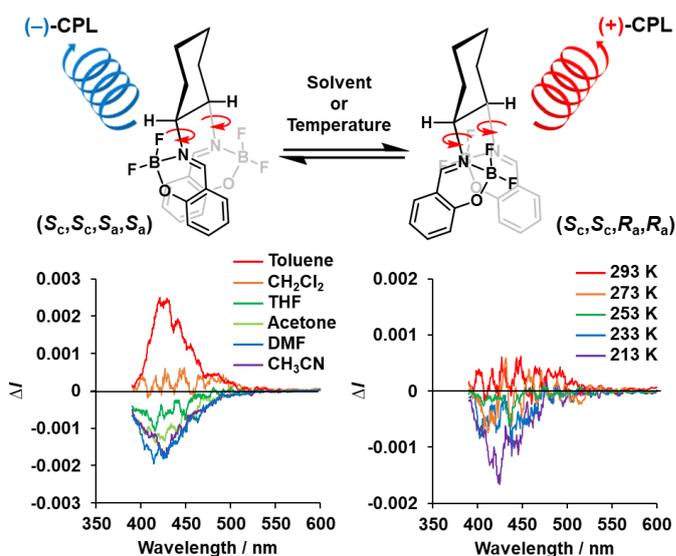


図 12. 2 核ホウ素錯体の種々の外部環境下における CPL スペクトル

VT-NMR 測定および DFT 計算による解析の結果、C–N 単結合を軸としたアトロプ異性体である (S_C, S_C, S_A, S_A) 体と (S_C, S_C, R_A, R_A) 体のジアステレオマー比率変化が CPL スイッチングの鍵となっていることが判明した。

⑤ キラルホウ素錯体の π 共役系拡張に基づく CPL 輝度の増強 (ChemPhotoChem 2024)

近年 CPL 材料の性能を評価するための指標として CPL 輝度 (B_{CPL}) が提案されている。これは CPL の異方性を指し示す g_{lum} 値にモル吸光係数 (ϵ) と発光量子収率 (Φ) を掛け合わせた値であり、物質の発する発光の効率も加味した指標となっている。本研究では、異なる π 共役系配位子を有するホウ素錯体を新たに合成し、実験および理論の両観点から B_{CPL} 値との相関を調査した (図 13)。その結果、適切な方向に π 共役系を拡張することで、 g_{lum} 値を維持しながら発光効率を向上させることに成功し、高い B_{CPL} 値を達成することに成功した。時間分解発光測定ならびに DFT 計算による理論解析の結果から、励起状態における分子の剛直化が鍵となっていることが判明した。

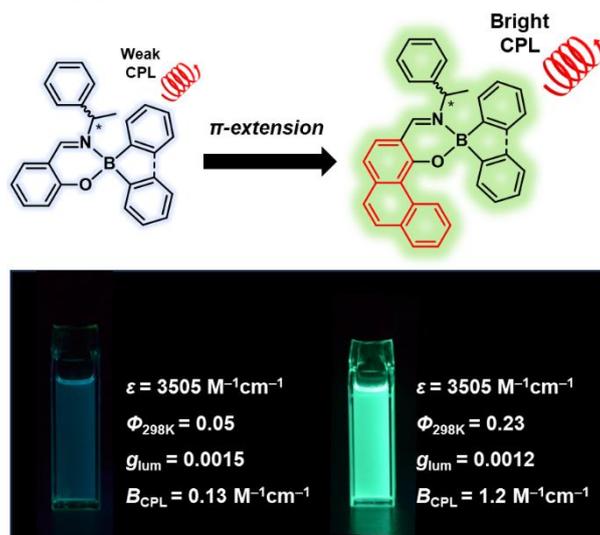


図 13. π 共役系拡張に基づく CPL 増強

⑥ 超音波応答性ゲル化に基づく CPL 特性制御 (Responsive Mater. 2024)

申請者らの研究グループでは、洗濯バサミ型構造を有する 2 核白金錯体が超音波照射に伴う超分子ゲル化を示すことを報告している。本研究では、配位子にメトキシ基を有する洗濯バサミ型錯体を設計・合成し、それらの光学特性について検討した (図 14)。合成された錯体はシクロヘキサン溶液中において超音波照射による超分子ゲル化を発現し、置換基の導入位置に依存して赤・黄・緑の色彩豊かな発光を示した。さらに、形成されたゲルは CPL を発していることが判明し、超音波刺激による CPL の瞬時制御の世界初の例となった。将来的には、この原理を活用した生体イメージングやセンサー材料などの開発に寄与すると考えられる。

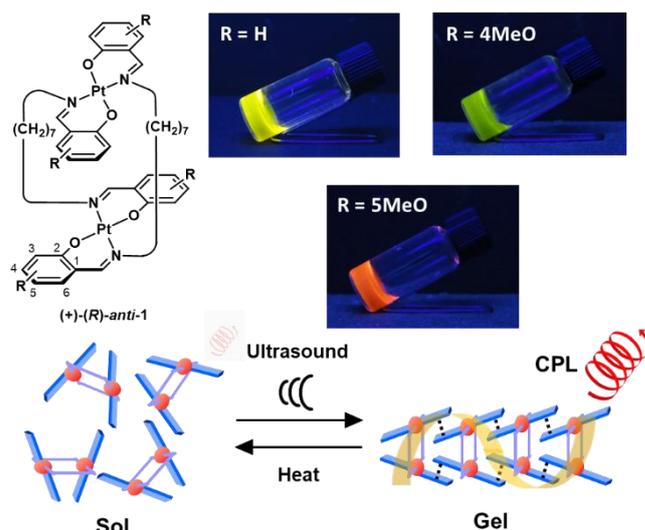


図 14.2 核白金錯体の超音波照射による CPL 誘起

⑦ 赤色円偏光燐光を示す軸性キラル白金錯体の合成 (Inorg. Chem. 2024)

本研究では、燐光性白金錯体を用いた高効率な円偏光燐光の発現を目指し、軸性キラリティーを有する 1,1'-ビナフチル骨格を組み込んだシクロメタレート型白金錯体の合成を行った。合成された錯体はいずれも希薄溶液中において赤色の燐光発光を示し、発光量子収率は 2~4% と算出された。CPL スペクトルを測定したところ、 $g_{lum} = 3 \times 10^{-3}$ となる円偏光燐光を発していることが確認され、これはこれまでに報告されている円偏光燐光性白金錯体の中でも非常に高い値となった。

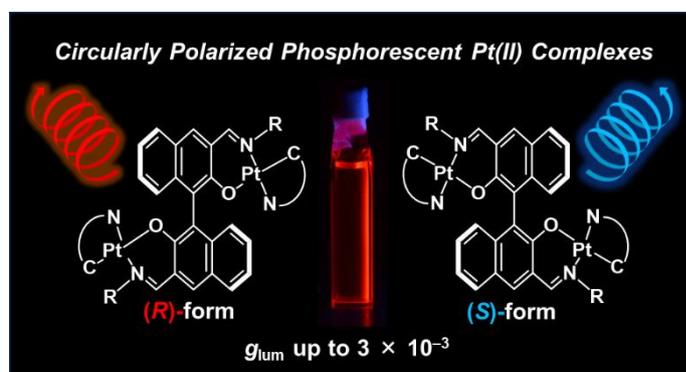


図 15. 軸性キラル 2 核白金錯体の赤色円偏光燐光