

整理番号	2024-J-107	報告者氏名	瀧本和誉
------	------------	-------	------

研究課題名

円偏光発光を示すキラルイリジウム錯体のハイスループット合成法の開発

<代表研究者> 機関名： 北里大学 職名： 助教 氏名： 瀧本和誉

<共同研究者> 機関名： 職名： 氏名：
機関名： 職名： 氏名：
機関名： 職名： 氏名：

<研究内容・成果等の要約>

本研究は、次世代の光機能性材料として注目される円偏光発光 (CPL) 材料の開発において、キラルイリジウム錯体の効率的な合成手法を確立することを目的としたものである。具体的には、配位不飽和な 5 配位キラルイリジウム錯体を鍵中間体として利用し、ハイスループットかつ環境負荷の低い新規合成ルートの開発に取り組んだ。

CPL 材料は、3D ディスプレイやセキュリティインク、バイオイメージングなどへの応用が期待されているが、高輝度かつ高い非対称性因子 (g 値) を持つ材料の設計と合成は依然として困難な課題である。特に、イリジウム錯体は優れた発光特性を有するものの、その合成には高温かつ長時間の反応が必要であり、多段階の精製工程を要することが、材料探索のボトルネックとなっていた。本研究では、申請者が独自に見出した安定な 5 配位キラルイリジウム錯体が、特定の条件下で迅速に配位子置換反応を起こす性質に着目し、これを活用した合成法の開拓を行った。

研究の結果、ピピリジン誘導体、フェナントロリン、ピリジンといった中性配位子に加え、アセチルアセトン誘導体などのアニオン性配位子を導入する際、反応系に水を添加することで配位子置換反応が著しく促進されるという特筆すべき現象を見出した。通常、水は金属錯体の分解を招く要因として避けられる傾向にあるが、本系においては水が反応触媒あるいはプロトン移動の媒体として機能し、反応時間を劇的に短縮させることが明らかとなった。特にアセチルアセトン誘導体の導入においては、通常必須とされる塩基を添加することなく反応が進行した。さらに、この反応はジクロロメタン/水といった二相系溶液のみならず、乳鉢を用いた固相混合 (メカノケミカル反応) においても進行することを確認した。特筆すべきは、固相反応においては有機溶媒を一切使用せず、微量の水を添加するのみで反応が完結する点である。これにより、有機溶媒の使用量を削減、あるいは全廃しつつ、簡便な操作で目的とする錯体を得ることが可能となった。

得られた一連の新規イリジウム錯体について、核磁気共鳴 (NMR) 分光法または単結晶 X 線構造解析により構造を同定した結果、設計通りに配位子が導入されていることが確認された。また、発光スペクトルおよび CPL 測定を行ったところ、合成したキラル錯体から明瞭な CPL シグナルが観測され、本手法が光学活性な発光材料の探索において極めて有効であることが実証された。

本研究により確立された合成手法は、多様な配位子を持つキラルイリジウム錯体ライブラリーの構築を容易にするものであり、キラル金属錯体合成の効率化および CPL 材料開発の加速に大きく貢献する成果である。

<研究発表（口頭、ポスター、誌上別）>

【口頭発表】

・ ○瀧本和誉、弓削秀隆、「架橋構造に着目したキラルセルフソーティング制御による刺激応答型イリジウム二核錯体の創成」、第36回配位化合物の光化学討論会、高知プリンスホテル、O-14A、2025年8月

【ポスター発表】

・ ○Kazuyoshi Takimoto, Hidetaka Yuge, "Thermo- and Mechano-chromic Discrete Iridium(III) Complexes Constructed through Chiral Self-Sorting", ChiFxM/ChiFiMi kick-off symposium 2025 in Bordeaux, P18-4 & O19-8, IECB, Université de Bordeaux, Nov. 2025

【誌上発表】

・ 該当なし（論文投稿 準備中）

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

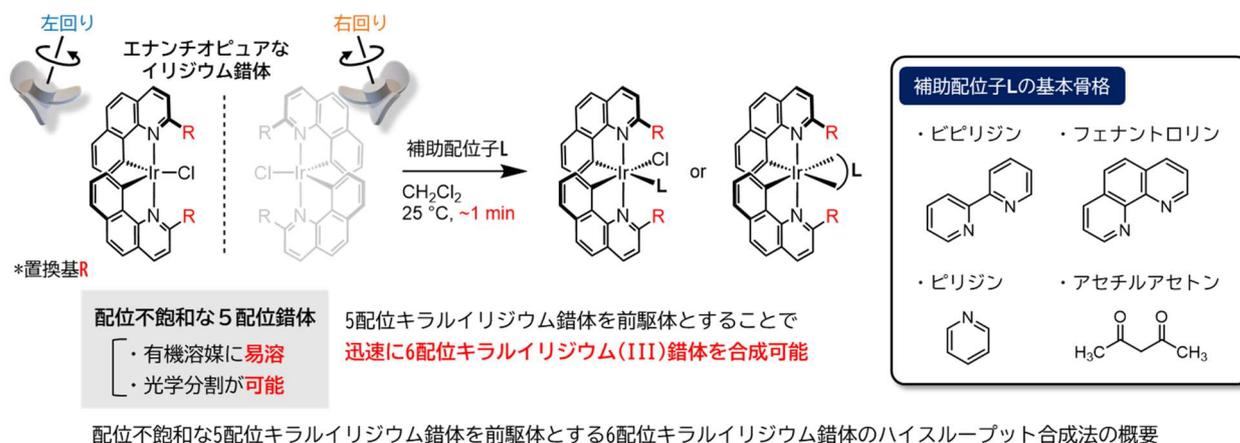
【研究の目的】

近年、円偏光発光（Circularly Polarized Luminescence: CPL）を示す材料は、三次元ディスプレイの高輝度化や、高度な偽造防止技術、あるいは生体深部を可視化するバイオプローブなど、多岐にわたる分野での応用が期待されている^[1]。CPLとは、左回転または右回転のいずれかの円偏光を過剰に発光する現象であり、通常非偏光発光と比較してより多くの情報を光に乗せることが可能である。CPL材料の開発において、希土類錯体や有機化合物とならび、遷移金属錯体、特にイリジウム(III)錯体は、高い発光量子収率、長い励起寿命、および配位子の修飾による発光色のチューニングが容易であるという優れた特徴を有している^[2]。

しかしながら、実用的なCPL材料としてイリジウム錯体を利用するためには、解決すべき大きな課題が存在していた。それは、合成プロセスの煩雑さと低いスループットである。一般的なイリジウム錯体の合成法では、塩化イリジウムなどの前駆体から出発し、高温（120℃以上）かつ長時間（十数時間）の反応を必要とする場合が多い。また、生成物はしばしば副生成物との混合物として得られるため、カラムクロマトグラフィー等による精製に多大な労力と時間を要する。さらに、優れたCPL特性を発現させるためには、分子全体に適切なカイラリティ（手性）を導入する必要があるが、従来の合成法ではラセミ体として生成することが多く、その後の光学分割工程が必須となる。これらの要因が相まって、多種類の配位子を組み合わせた錯体ライブラリーを構築し、構造と物性の相関（構造活性相関）を解明する研究の進展を阻害していた。

本研究の目的は、これらの課題を一挙に解決し得る、革新的なキラルイリジウム錯体のハイスループット合成法を開発することである。具体的には、申請者がこれまでの研究で見出した「配位不飽和な5配位キラルイリジウム錯体」を前駆体として用いるアプローチを採用した。この5配位錯体は、通常の6配位八面体型錯体とは異なり、一つの配位座が空いているため、特定の外部配位子に対して高い反応性を示すことが期待される。また、この前駆体自体がすでに光学分割されたキラルな構造を有していれば、反応後の生成物もカイラリティを保持する可能性が高く、煩雑な光学分割工程を省略できる利点がある。

本研究では、この5配位錯体を出発物質とし、中性配位子であるピピリジン誘導体、フェナントロリン、ピリジン、およびアニオン性配位子であるアセチルアセトン誘導体を迅速かつ高収率で導入する手法を確立することを目指した。また、開発した合成法を用いて新規錯体群を合成し、その構造とCPL特性の相関を系統的に調査することで、高性能CPL材料の分子設計指針を得ることを最終的な目標とした。



参考文献 [1] Deng et al. *Adv. Funct. Mater.* **2023**, *33*, 2214364. [2] Wong et al., *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 8484.

【研究の経過】 本研究は、以下の3つのフェーズに分けて遂行した。

第一フェーズでは、鍵となる5配位キラルイリジウム錯体前駆体の大量合成と光学分割を実施した。この段階で、導入した高速液体クロマトグラフィー (HPLC) 用オートサンプラーを活用し、光学分割の条件検討および分取を効率的に進め、純度の高いキラル前駆体を確保する体制を整えた。

第二フェーズでは、この5配位前駆体に対する配位子導入反応の条件最適化を行った。ターゲットとする配位子には、ビピリジン誘導体、フェナントロリン、ピリジン、アセチルアセトン誘導体を選定した。当初は、一般的な有機合成の手法に従い、ジクロロメタンやクロロホルムなどの有機溶媒中での反応を試みた。その過程で配位子の種類による反応性の違いを精査し、特にアニオン性配位子の導入条件について、添加剤や溶媒条件を広範にスクリーニングした。その結果、反応系に「水」を存在させることが、劇的な反応促進効果をもたらすことを発見した。この知見に基づき、ジクロロメタン/水二相系での反応条件、および少量の水を添加した状態での固相 (乳鉢混合) 反応条件について、詳細な検討を行った。

第三フェーズでは、確立した合成法を用いて一連の新規キラルイリジウム錯体を合成し、その物性評価を行った。合成した錯体については、NMR および質量分析により化学構造を確認し、単結晶 X 線構造解析によって立体構造を決定した。続いて、紫外可視吸収スペクトル、発光スペクトル、および CPL スペクトルの測定を行い、分子構造と光物性の関係を詳細に解析した。

【研究の結果】

(1) 配位子導入反応の特性と水添加効果の発見

5配位キラルイリジウム錯体前駆体の反応性を調査した結果、ビピリジン誘導体やフェナントロリン、ピリジンといった中性配位子との反応は、ジクロロメタンやクロロホルム等の有機溶媒中で混合するのみで迅速に進行することが確認された。高温長時間を要する従来の塩素架橋二量体を經由する方法と比較し、本法は極めて温和かつクリーンな反応であり、5配位前駆体の高い反応性を実証した。

一方、アセチルアセトン誘導体のようなアニオン性配位子との反応は、通常の中性条件 (有機溶媒のみ) では進行しなかった。これは配位子のプロトン脱離が必要となるためであり、一般的には Na 塩を用いたり、塩基を添加したりする必要がある。しかし、反応条件の検討過程において、ジクロロメタン溶液に少量の「水」を添加することで、塩基を一切加えることなく反応が速やかに完結することを見出した。

さらに、乳鉢上で前駆体と配位子を混合し、粉碎混合する「固相反応 (メカノケミカル合成)」においても、同様の傾向が確認された。すなわち、アニオン性配位子の導入において、有機溶媒を一切使用せず、微量の水のみを添加するだけで反応が進行したのである。この固相法は、有機溶媒フリーかつ塩基フリーでの合成を実現するものであり、環境調和型の合成手法として極めて有用である。

(2) 新規キラルイリジウム錯体の構造解析

最適化された条件下で合成された一連の錯体について、単結晶 X 線構造解析を実施した。その結果、すべての生成物においてイリジウム中心は6配位の歪んだ八面体構造をとっており、出発物質である5配位前駆体のキラリティ (Λ 体または Δ 体) が保持されたまま、新たな配位子が導入されていることが確認された。これは、本合成法が立体特異的な反応であることを示唆しており、合成後の光学分割が不要であるという当初の仮説を支持する重要な結果である。

(3) 光物性と CPL 特性の相関

合成した錯体のうち、代表的な化合物についてジクロロメタン溶液中での発光スペクトルおよび CPL 測定を行った。その結果、評価を行ったキラル錯体において、その立体構造に対応した明瞭な CPL シグナルが観測された。一般に、既報の6配位シクロメタレート型キラルイリジウム錯体における発光非対称性因子 ($|g_{lum}|$) は、 10^{-3} オーダー (0.001~0.005 程度) に留まる例が大半である。本研究で得られた錯体群についても、これら既報値と比較して遜色のない CPL 特性を示すことが確認された。なお、分子構造の詳細な差異が CPL 特性に与える影響については、現在データの蓄積を進めており、引き続き詳細な検討を行っていく予定である。

【考察】

本研究で得られた最大の成果の一つは、水の存在下における配位子置換反応の著しい促進効果である。本研究では、ピピリジンやフェナントリン、ピリジンといった中性配位子だけでなく、アセチルアセトン誘導体のようなアニオン性配位子についても反応を行った。通常、アニオン性配位子を導入する際には、プロトン脱離のために塩基の添加が必須とされる。しかし、本研究で見出された反応系は、塩基を一切加えず、単に水を添加するのみでアセチルアセトン錯体への変換が定量的に進行した点において極めて特異的かつ珍しい現象である。塩基を必要とする系において水のみで反応が完結するという事実は、水分子が単なる溶媒以上の役割、すなわちプロトン移動のメディエーターとして効率的に機能し、配位子の脱プロトン化およびイリジウム中心への配位を補助していることを強く示唆している。

また、本手法は乳鉢を用いた固相反応（メカノケミカル合成）にも適用可能である。溶液系ではジクロロメタンと水の二相系を用いるため有機溶媒の使用が避けられなかったが、この固相反応系においては、有機溶媒を全く使用せず、水のみでの添加で反応が完結する。有害な有機溶媒の使用を全廃できるこの技術は、環境負荷の低いプロセスで CPL 材料という高付加価値な有用物質を創製できる点において、持続可能な社会の実現にとって不可欠なグリーンケミストリーの観点からも極めて重要である。溶液調製の手間を省き、試薬を混合して磨り潰すだけで錯体が得られる簡便さは、自動化装置との親和性も高く、多検体同時スクリーニングへの応用を現実的なものとした。

総括すると、本研究では 5 配位キラルイリジウム錯体をプラットフォームとし、水および固相反応を活用した効率的な合成ルートを確立することに成功した。また、この手法を用いて合成した各種錯体が CPL 特性を示すことを実証し、光学活性材料の新たな供給手法を提示した。これらの成果は、基礎化学的な意義のみならず、次世代光デバイス用材料の実用化に向けたプロセス技術としても波及効果の高いものであるといえる。

【研究助成金による効果】

本研究助成金の支援により、研究遂行上の最大のボトルネックであった「キラル物質の分取・精製プロセスの効率化」において劇的な改善が実現された。具体的には、助成金を活用して高速液体クロマトグラフィー（HPLC）用の高性能オートサンプラーおよび関連消耗品を導入することができた。

これらの環境整備の結果、本研究期間内に多種類の誘導体の合成と評価を完了させることができ、水による反応促進効果の発見や CPL 特性と分子構造の相関解明といった重要な成果を挙げることもできた。本助成金は、単なる機器購入にとどまらず、研究サイクル全体を加速させる駆動力として機能し、本研究の目標達成に不可欠かつ多大な効果をもたらしたものである。

【会計報告書 補足事項】

本研究助成金は、当初の研究計画に基づき、全額を研究遂行のために適切に執行した。

助成金の大部分は、本研究のハイスループット化に不可欠な高速液体クロマトグラフィー用オートサンプラーの購入費用に充当した。当該機器の導入により、研究効率が著しく向上し、所期の成果を挙げる基盤が構築された。なお、当該機器の選定にあたっては、耐久性と分取精度を重視した結果、助成金額を超える機種を選定する必要が生じたが、超過分については所属機関の校費（研究費）にて補填し、適正に処理を行った。

【特記事項（報告書の公開について）】

本報告書には、現在学術論文として投稿準備中の未発表の研究成果およびデータが含まれている。学術誌におけるオリジナリティの要件を満たすため、当該論文が出版されるまでの間、本報告書の Web サイト等での一般公開を猶予されたい。なお、論文発表後においては、速やかに公開を許可するものである。