

13族元素を用いた二核三重螺旋錯体の合成と円偏光 発光材料の開発に関する研究

石濱, 航平

<https://hdl.handle.net/2324/4475084>

出版情報：九州大学, 2020, 博士（工学）, 課程博士
バージョン：
権利関係：やむを得ない事由により本文ファイル非公開（3）

氏 名 : 石濱 航平

論 文 名 : 13 族元素を用いた二核三重螺旋錯体の合成と円偏光発光材料の開発に
関する研究

区 分 : 甲

論 文 内 容 の 要 旨

情報技術への応用が期待されるキラル材料分野では、同じ化合物でもエナンチオマーによって異なる発光特性(円偏光性)を有しており、次世代の革新的材料としてそれらを利用した有機 EL ディスプレイ(円偏光方式)やセキュリティインク等の高度な光情報プロセッシングへの応用が期待されている。これまでに、典型的な円偏光発光材料として、 π 共役有機分子や金属錯体、キラル共役高分子、キラル超分子集合体などが報告されている。中でも螺旋錯体は、螺旋対称軸に沿って右巻き (P) および左巻き (M) の螺旋キラリティ(軸不斉)を本質的に有している為、分子内にキラル源の修飾を必要とせず、螺旋錯体を出発物質とした機能設計は容易であることが挙げられる。一方で、魅力的な特徴を有す螺旋錯体は、金属イオンの数と配置を制御するために、緻密に設計された有機配位子と適切な金属イオンまたは金属錯体フラグメントと組み合わせて設計する必要があり、その合成は容易ではない。そこで本研究では、複数の配位サイトを有し、尚且つ比較的柔軟に回転動作が可能で合成が容易なシッフ塩基部位を有すピロール誘導体の配位子を用いた金属錯体に着目した。特に本研究ではシッフ塩基配位子と 13 族元素を用いた多核金属螺旋錯体の創生と円偏光発光材料分野における新しい分子設計モデルの開拓に取り組んだ。

第1章では、研究背景、目的及び本論文の構成について記した。

第2章では、3種のシッフ塩基部位で架橋されたビスピロール配位子を設計し、それぞれの配位子と3価のアルミニウムを組み合わせた二核三重螺旋錯体を調製し、分子構造による発光色の制御を検討した。具体的には2-ホルミルピロールから成るビスピロール配位子(L2)を起点とし、1つはビスピロール配位子のメチン部位に錯形成の際に立体障害となるようなメチル基を導入した配位子(L1)で、他にビスピロール配位子のピロール部位の2,4位に立体障害となるメチル基を導入した配位子(L3)を調製し、錯形成を検討した。これらは、3価のアルミニウム2当量に対して3つの配位子が6座配位子として螺旋状に錯形成することが予想された。更に、得られる錯体は螺旋構造のため、螺旋の対称軸に沿って右巻き(*P*)と左巻き(*M*)の螺旋状の不斉性を有し、異なる3種の構造特有の円偏光発光の観測が期待された。実際、得られた錯体は二核三重螺旋構造を有しており、わずか2工程で安価で且つ簡便に合成できるだけでなく、多色と白色の円偏光発光を取り出すことに成功した。これらの錯体は中性で溶媒や熱に対して安定な構造を有しており、それらの光学特性に加えてねじれ構造の関係を考察した。また、得られた螺旋錯体を用いて臭素化物誘導体を調製し、それらの位置選択性や光物性について単結晶X線構造解析により確認したところ、両末端のピロールβ位に相当する4,4'位に6等量分の臭素の置換を確認できた。これらは将来的に有用な円偏光材料として昇華するために、カップリング反応を介した螺旋錯体の更なる機能化や異方性因子の向上に寄与するプラットフォーム分子として確立させただけでなく、異方性因子と発光量子収率を系統的に評価する上で重要な知見となった。

第3章では、第2章で紹介した異なるシッフ塩基配位子の中でも溶媒安定性の高い配位子L1と異なる3価金属であるアルミニウム(Al)、ガリウム(Ga)、インジウム(In)から成る二核の三重螺旋錯体

1、4、5 の調製と光学特性、安定性を確認した。具体的には、得られた Ga、In 錯体に対して同様の配位子から成る第 2 章で得られた錯体 **1** と構造、発光特性、安定性を比較した。実際に、得られた Ga、In 錯体の構造は単結晶 X 線回折法によって錯体 **1** と同様の中性の二核三重螺旋構造を形成し、結晶格子中に *P* 体と *M* 体が観察されたため、キラルカラムクロマトグラフィーを用いて光学分割を行った。また、得られた螺旋錯体のラセミ体及び各エナンチオマーを用いて発光特性を評価したところ、各エナンチオマーは液体、固体中で光学的にピュアな鏡像関係を示した。加えて、それらの非極性溶媒及び極性溶媒中に対する溶媒安定性、可変温度(VT)NMR 分光法を用いた温度安定性を評価したところ、いずれの条件下でも安定に存在しており、Ga、In を用いた安定な三重螺旋錯体の調製に成功した。熱や溶液中において不安定なキラル分子や可逆的な螺旋の反転が起こりうる分子が円偏光材料の分野で問題視される中、本章で示した螺旋錯体は、溶媒や熱によってラセミ化しない分子であり、各エナンチオマーの構造安定性が高いという利点を見出した。これらはバイオイメージングや材料化学の分野での応用が可能な螺旋分子として期待されると考えられる。

第 4 章では、本研究を総括し今後の展望を述べた。

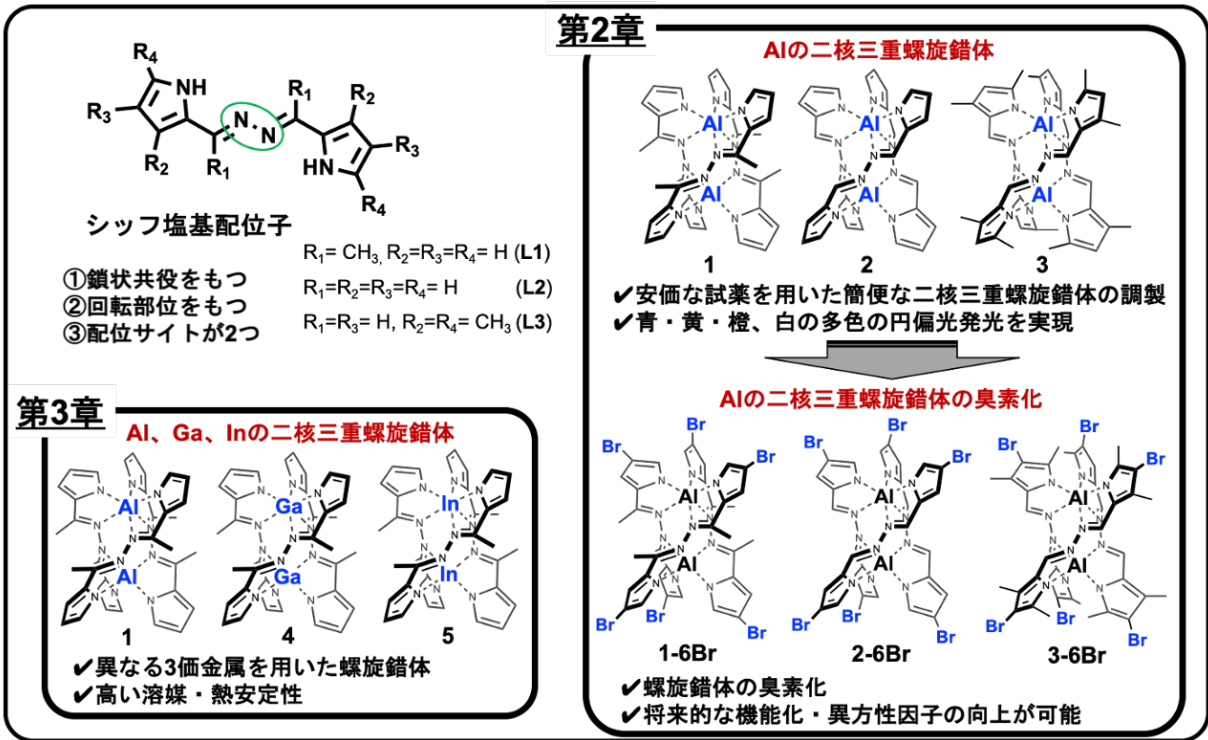


Figure 1. 論文内容の概念図