



2023年3月27日

茨城大学
北里大学
成蹊大学
東京都立大学
京都府立大学
筑波大学
北海道大学

【プレスリリース】

固体や薄膜の状態で円偏光を発光するキラルな白金錯体の開発に成功 単一成分でマルチカラー円偏光発光 円偏光有機 EL 開発に貢献

茨城大学大学院理工学研究科（理学野）の西川浩之教授、北里大学理学部の長谷川真士講師、成蹊大学理工学部の稲垣昭子教授、東京都立大学大学院理学研究科の杉浦健一教授、京都府立大学大学院生命科学研究科の椿一典教授、筑波大学数理物質系の志賀拓也准教授、北海道大学創成研究機構化学反応創成研究拠点の長田裕也特任准教授らの研究グループは、固体や薄膜などの凝集状態で円偏光を発光するキラルな白金錯体の開発に成功しました。固体および薄膜の発光寿命の測定から発光にりん光成分が含まれることを明らかにしました。この錯体は固体状態では赤色の発光を示しますが、アクリル樹脂である PMMA（ポリメチルメタクリレート）に分散した薄膜では白色の発光を示すことを明らかにしました。

円偏光を発光する発光デバイスは、三次元ディスプレイ、セキュリティが強化された光情報通信、量子コンピューターなど広い分野への応用が期待されていることから、現在、活発に開発研究が行われています。今回の成果は、凝集状態でりん光性の円偏光を示す材料を用いた円偏光有機 EL の開発につながるるとともに、照明や液晶バックライトとして用途がある白色発光デバイスで円偏光を示すデバイスの開発につながることを期待されます。

この成果は、2023年3月9日より英国王立化学会誌の雑誌 Chemical Communications 誌のオンライン版にて公開されており、3月25日付発行の同誌 Issue 24 に掲載されました（Outside back cover にも採択されています）。

■背景

光は電場および磁場が振動しながら進行する電磁波で、電場および磁場の振動が進行方向に対して回転する光を円偏光と言います。円偏光には、光の進行方向に対して電場あるいは磁場の振動方向が右に回転する右円偏光と左に回転する左円偏光があります。円偏光を発光する有機 EL デバイスである CP-OLED（circularly polarized organic light emitting diode）は、三次元ディスプレイ、次世代の光情報通信、量子コンピューターなど広い分野への応用が期待されていることから、現在、活発に開発研究が行われています。CP-OLED の開発は、通常の有機 EL の発光層に円偏光発光（CPL; Circularly Polarized Luminescence）^[注1]を示すキラルな発光材料を用いることによって行われています。CPL 特性を表す指標として非対称因子 g 値^[注2]が用いられます。これまでに報告されているキラル発光材

料の g 値は低く、低分子系で高い g 値を実現させるためには、発光分子がキラルに空間配列する必要があるということが、高い g 値を示す高分子や液晶材料の研究から示唆されています。ところが、一般に有機物の発光材料は、溶液中のような孤立状態で強く発光しますが凝集状態では消光するという凝集起因消光 (ACQ; aggregation caused quenching)^[注3] が起こることが知られています。また、有機 EL を実用化するためには高い外部量子効率^[注4] の実現が必要であり、三重項励起状態が利用できるりん光材料や、一重項と三重項状態のエネルギー差が小さく逆項間交差が可能な熱活性遅延蛍光材料^[注5] を用いた有機 EL デバイスが広く開発されています。

本研究では、市販の配位子から 2 段階で合成可能なりん光性キラル白金錯体 (*R*)-/(*S*)-[Pt(II)(BINOL)(bpy)] (図 1) を開発し、それが ACQ とは反対の凝集誘起円偏光発光 (AIE; Aggregation-induced emission) を示すことを明らかにしました。また、この錯体をアクリル樹脂に分散した薄膜が、白金錯体の割合に応じて白色から赤色の発光を示すことを明らかにしました。

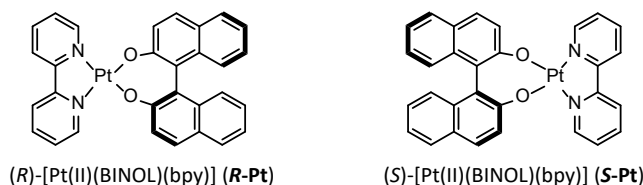


図 1. キラルなりん光性白金錯体(*R*)-および(*S*)-[Pt(II)(BINOL)(bpy)]

■研究手法・成果

有機 EL をはじめとした有機エレクトロニクスデバイスの開発では、デバイスの構造や性能を最適化する必要があるため、デバイスを構成する分子に関してまとまった量が必要となります。そのため、キラルな発光材料も簡便にかつ大量に合成できる方が有利です。今回、市販の試薬から 2 段階で比較的高収率で目的物質を合成することに成功しました。この白金錯体は塩化メチレンやクロロホルムといった一般的な有機溶液中では発光しませんが、粉末や薄膜といった凝集状態で発光を示す凝集誘起発光 (AIE; Aggregation-induced emission) 材料であることを明らかにしました。この AIE 特性は、良溶媒であるテトラヒドロフランに貧溶媒である水を混合した混合溶液で、水の割合を増加することで発光強度が増加するということから確認されました。

また、粉末状態では 550~750 nm にブロードなピークをもつ赤色の発光を示したのに対して (図 2)、アクリル樹脂である PMMA (ポリメチルメタクリレート) に 1 wt% で分散した薄膜は、白色の発光を示しました。興味深いことに、PMMA に分散させる白金錯体の割合を増加させると、発光色が白色から赤色へと変化 (1 wt% : 白色、2 wt% : 黄色、5 wt% : 赤色) しました (図 2)。粉末および PMMA 分散膜の発光寿命の測定から、発光にはりん光成分が含まれていることを明らかにしました。この錯体の結晶構造を単結晶 X 線構造解析により明らかにしたところ、キラルな分子を反映して結晶の空間群もキラルな空間群でした。また、配位子であるビピリジンと BINOL の一方のナフタレン環の間に分子間 π - π 相互作用が、BINOL の酸素原子と芳香環の C-H 結合との間に分子間水素結合が、それぞれ確認されました。

これらの分子間相互作用を介して、白金錯体が 1 次元らせん状に積層した構造を、つまり、キラルな空間配列を取っていることも分かりました (図 3)。円二色性 (CD) および円偏光発光 (CPL) を測定したところ、CD は溶液、固体状態ともに観測されましたが、CPL は、AIE 特性を反映し、粉末および PMMA 分散膜でのみ観測されました。CD および CPL の g 値は 10^{-3} 台で、これまでに報告されている同様の錯体や有機分子の値と同程度でした。固体状態で発光分子がキラルな空間配列を取っているものの、

固体状態の CD および CPL の g 値が大きくないことから、本錯体では固体におけるキラルな凝集構造が、キラルな光学特性に大きな影響を及ぼしていないと考えられます。

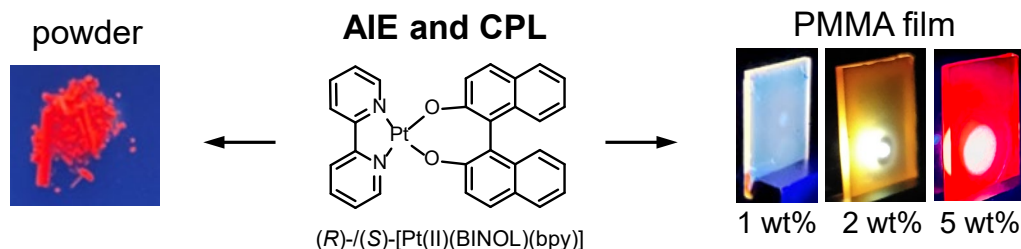


図2. (R)-および(S)-[Pt(II)(BINOL)(bpy)]の粉末 (左) と PMMA 膜の発光 (右)

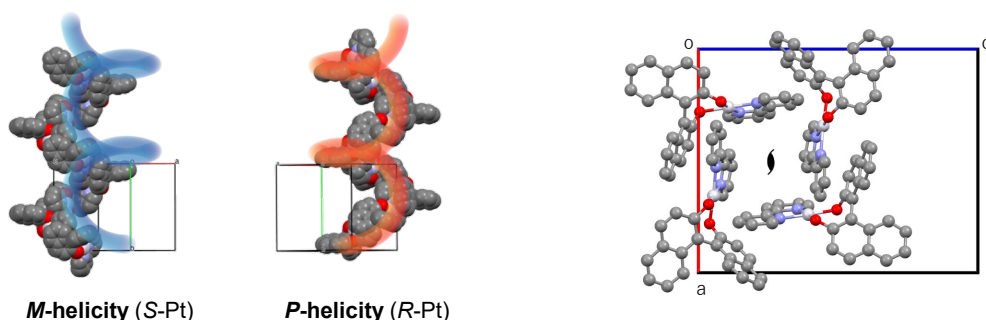


図3. (R)-および(S)-[Pt(II)(BINOL)(bpy)]の結晶構造. 1次元らせん構造 (左) と積層方向からの投影図 (右)

■今後の展望

本研究では、市販の試薬から簡便にかつ比較的高収率で合成が可能なりん光性キラル白金錯体の合成に成功し、凝集誘起円偏光発光を示すことを明らかにしました。この錯体は粉末では赤色発光を示しますが、PMMA に分散した薄膜では、白金錯体の割合が低い場合、白色の発光を示します。さらに、PMMA 膜の発光色は、白金錯体の含有率が増加するに従い、白色から黄色および赤色へと変化することを見出しました。結晶構造解析から、今回の白金錯体は固体状態でキラルな1次元らせん構造を取ることが明らかになりましたが、このキラルな凝集構造がキラルな分光特性には大きく影響していないことが分かりました。また、発光量子収率も類似の白金錯体と同程度で高くなく、今後、高性能な CP-OLED を開発するためには、発光強度の増大と円偏光特性の向上が課題となります。しかし、複数の発光材料の混合による白色の円偏光発光デバイスの開発例はあるものの、単一物質、特に低分子キラル発光材料による白色発光 CP-OLED の報告例はほとんどなく、今回の研究成果は単一物質による白色発光 CP-OLED の開発に貢献することが期待されます。さらに、同一物質で発光色の色調が変化するマルチカラー材料としての応用も期待されます。

本研究は、科学研究費補助金 基盤研究 (B) (課題番号 18H01950)、挑戦的研究 (萌芽) (課題番号



20K21167)、国立研究開発法人 科学技術振興機構 (JST) 戦略的創造研究推進事業 (CREST) 「円偏光発光材料の開発に向けた革新的基盤技術の開発」(課題番号 JPMJCR2001)、科学技術振興機構 (JST) 「茨城大学大学院理工学研究科脱炭素社会のための量子線マテリアル創造フェローシップ」(課題番号 JPMJFS2105) の支援を受けて実施しました。

■論文情報

タイトル: Aggregation-induced circularly polarized phosphorescence of Pt(II) complexes with an axially chiral BINOL ligand

著者: Daiki Tauchi, Taiki Koida, Yuki Nojima, Masashi Hasegawa, Yasuhiro Mazaki, Akiko Inagaki, Ken-ichi Sugiura, Yuki Nagaya, Kazunori Tsubaki, Takuya Shiga, Yuuya Nagata, Hiroyuki Nishikawa*

雑誌: Chemical Communications

公開日: 2023年3月9日オンラインで公開、2023年3月25日付発行の同誌にて掲載

DOI: [10.1039/D2CC06198H](https://doi.org/10.1039/D2CC06198H)

■用語説明

【注1】円偏光発光 (circularly polarized luminescence)

自然光は左回転と右回転の円偏光の割合が等しい光です。一方、左回転と右回転の円偏光の割合がどちらかに偏った光を円偏光といいます。発光現象がどちらかの円偏光に偏っている場合、円偏光発光といいます。

【注2】非対称因子 g 値

円偏光発光の評価の指標として用いられる値で、総発光強度に対する左右円偏光成分の割合を表し、以下の式で定義されています。

$$g = \frac{2(I_L - I_R)}{(I_L + I_R)}$$

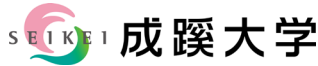
ここで、 g は非対称因子、 I_L および I_R は左および右円偏光の発光強度です。100%の左あるいは右円偏光の g 値は ± 2 となります。

【注3】凝集起因消光 (ACQ; aggregation caused quenching)

一般に発光性の有機化合物の多くは、希薄溶液状態つまり発光分子が孤立した状態で強い発光を示します。一方、固体や薄膜などの凝集状態では発光強度が低下し、部分的にまたは完全に消光します。この現象のことを凝集起因消光といいます。ACQ は分子間の $\pi - \pi$ 相互作用によるエキシマーの形成などによります。ACQ とは逆に、凝集することにより発光を示す現象を凝集誘起発光 (AIE: aggregation-induced emission) といいます。

【注4】外部量子効率

LED や有機 EL などの発光デバイスの発光層に注入された電子と正孔 (ホール) の数に対する、発光デバイスの外部に取り出すことができた光子の数の割合のこと。有機 EL など発光デバイスの性能を評価するための指標の一つ。



【注5】熱活性遅延蛍光材料

熱活性遅延蛍光とは、携行最低三重項励起状態から最低一重項励起状態へ熱的に励起されることで逆項間交差を起こし、遅れて生成した一重項励起状態から観測される蛍光のこと。熱活性遅延蛍光を利用することで、高い発光量子収率が得られることから、有機ELの発光材料として広く研究が行われている。

本件に関するお問い合わせ先

<研究内容について>

茨城大学大学院理工学研究科 西川浩之

TEL : 029-228-8366

E-mail : hiroyuki.nishikawa.sci@vc.ibaraki.ac.jp

<報道関係のお問い合わせ>

茨城大学 広報室 (担当: 山崎)

TEL : 029-228-8008 FAX : 029-228-8019

E-mail : koho-prg@ml.ibaraki.ac.jp

学校法人北里研究所 総務部広報課

TEL : 03-5791-6422 FAX : 3-3444-2530

E-mail : kohoh@kitasato-u.ac.jp

成蹊学園 企画室広報グループ

TEL : 0422-37-3517 FAX : 0422-37-3704

E-mail : koho@jim.seikei.ac.jp

東京都立大学管理部 企画広報課広報係

TEL : 042-677-1806

E-mail : info@jmi.tmu.ac.jp

京都府立大学 企画・地域連携課

TEL : 075-703-5212

E-mail : kikaku@kpu.ac.jp

筑波大学 広報局

TEL : 029-853-2040 FAX : 029-853-2014

E-mail : kohositu@un.tsukuba.ac.jp

北海道大学社会共創部 広報課

TEL : 011-706-2610 FAX : 011-706-2092

E-mail : jp-press@general.hokudai.ac.jp