

二国間交流事業 共同研究報告書

令和5年6月28日

独立行政法人日本学術振興会理事長 殿

[日本側代表者所属機関・部局]

立命館大学・生命科学部

[職・氏名]

教授・堤治

[課題番号]

JPJSBP 120217715

1. 事業名 相手国: インド (振興会対応機関: DST) との共同研究

2. 研究課題名

(和文) 自己組織化有機金(I)錯体のナノ材料における凝集構造に制御された発光

(英文) Self-Assembled Organo-Gold(I) Molecules and Their Aggregation-Controlled Luminescence in Nano Materials

3. 共同研究実施期間 2021年6月1日 ~ 2023年5月31日 (2年0ヶ月)【延長前】 年 月 日 ~ 年 月 日 (年 ヶ月)

4. 相手国側代表者(所属機関名・職名・氏名【全て英文】)

Indian Institute of Technology Hyderabad、Professor、Prabusankar

Ganesan

5. 委託費総額(返還額を除く)

本事業により執行した委託費総額		1,910,000 円
内訳	1年度目執行経費	950,000 円
	2年度目執行経費	950,000 円
	3年度目執行経費	10,000 円

6. 共同研究実施期間を通じた参加者数(代表者を含む)

日本側参加者等	3名
相手国側参加者等	4名

* 参加者リスト(様式 B1(1))に表示される合計数を転記してください(途中で不参加となった方も含め、全ての期間で参加した通算の参加者数となります)。

7. 派遣・受入実績

	派遣		受入
	相手国	第三国	
1年度目	0	0	()
2年度目	2	1	3(0)
3年度目	0	0	()

* 派遣・受入実績(様式 B1(3))に表示される合計数を転記してください。

派遣:委託費を使用した日本側参加者等の相手国及び相手国以外への渡航実績(延べ人数)。

受入:相手国側参加者等の来日実績(延べ人数)。カッコ内は委託費で滞在費等を負担した内数。

8. 研究交流の概要・成果等

(1)研究交流概要(全期間を通じた研究交流の目的・実施状況)

日本側申請者のグループでは発光材料として金錯体に着目し、合成と物性に関する研究を行ってきた。当グループでは、「nm」の微視的領域から「mm」という巨視的領域にいたる各階層で、材料を構成する原子・分子の集積構造を精密に制御すること(階層的構造制御)が極めて重要であるという基本コンセプトに基づいた研究を展開しており、「階層的構造制御」により単一化合物のみで「マルチカラー発光が得られる多核金錯体」や単一化合物のみで「白色発光が得られる高分子金錯体」の開発にも成功した。しかしながら、遷移金属錯体を材料として利用する場合、熱的・化学的安定性の低さがしばしば問題となる。様々な金属種に配位可能な *N*-ヘテロ環状カルベン(NHC)は、強い電子供与性に起因する強力な配位能を示すことから、高い熱安定性・化学的安定性をもつ堅牢な錯体を生成する。従って、NHC 錯体は「真に実用的」な材料の候補として期待できる。そこで、本研究は、高分子化・自己組織化により多核 NHC 金錯体の凝集構造を制御することで高い発光効率・熱安定性・化学的安定性を兼ね備えた白色発光材料を創成することを目的とし、NHC 配位子を用いた新規金錯体の合成と発光機能評価を行った。

また、本共同研究を通じて、若手研究者(大学院生等)を相手国に派遣するとともに、相手国の若手研究者も日本側に受け入れ、双方向での人的交流を実施した。物理的にも離れており、全く異なる言語・文化・宗教・社会状況にある国の研究者との交流を体験させ、若手研究者の国際コミュニケーション能力や国際発信力に加えて国際理解力を涵養し、単に英語が上手に使えるだけでなく、真のグローバル人材として活躍できる研究者の育成を行った。

(2)学術的価値(本研究交流により得られた新たな知見や概念の展開等、学術的成果)

ターゲット化合物(高効率で室温りん光を示す発光性金錯体)に重合性官能基を導入して高分子を合成した(図 1)。種々の検討を行った結果、ハロアルカンとベンゾイミダゾールの N 原子との反応を利用して逐次重合を行い、その後、NHC 金錯体を合成する手法により高分子金錯体を得た(図 1)。合成した化合物の熱安定性は $\sim 300^{\circ}\text{C}$ 程度であり、初期に期待した通り NHC 錯体が高い熱安定性を示すことが確認できた(表 1)。

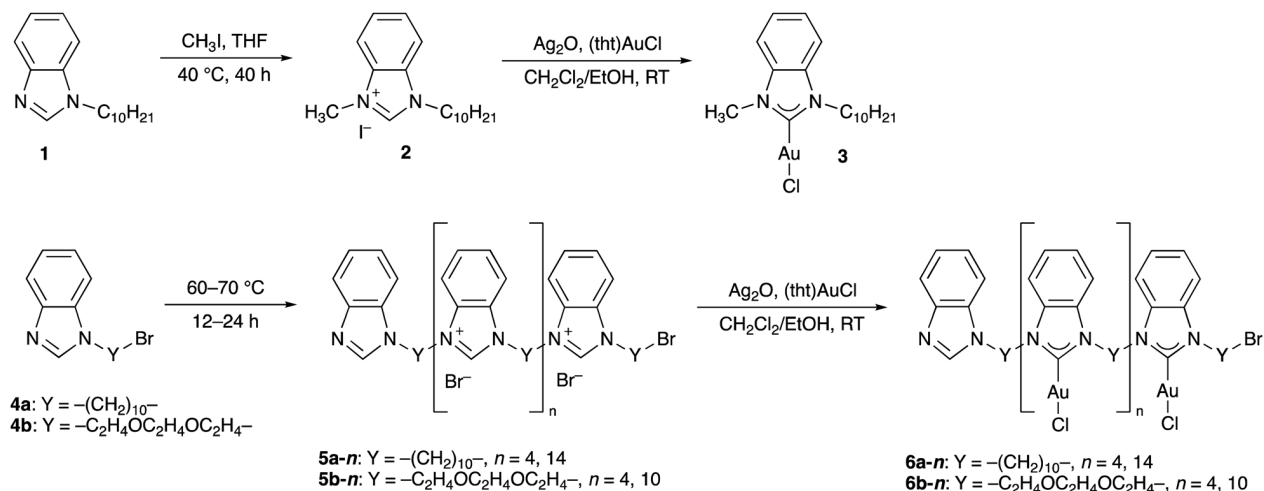


図 1 高分子 NHC 金錯体(6)および低分子モデル化合物(3)の合成。図中の n は高分子の数平均重合度を示す。

表 1 合成した金錯体の熱物性

化合物	T_g (°C)	T_{dec} (°C)
3	295	—
6a-4	303	76
6a-4	317	77
6b-4	308	89
6b-10	308	89

得られた高分子化合物の固体状態における発光挙動を観察した(図 2)。これらの化合物は連結基(図 1 の構造の Y)の構造と重合度(n)により、固体中で異なる発光色を示すことが分かった。特に興味深いことに、オキシエチレン鎖を連結基としてもち、 $n = 4$ である化合物(**6b-4**)は単一化合物のみで白色発光を示した。熱物性測定や偏光顕微鏡による複屈折観察の結果、高分子化合物の固体はアモルファスであることが分かった。高分子金錯体において白色発光が観察されたのは、アモルファス固体中では分子間相互作用(例えば、金原子間相互作用)が単一ではないことに起因すると考察した。

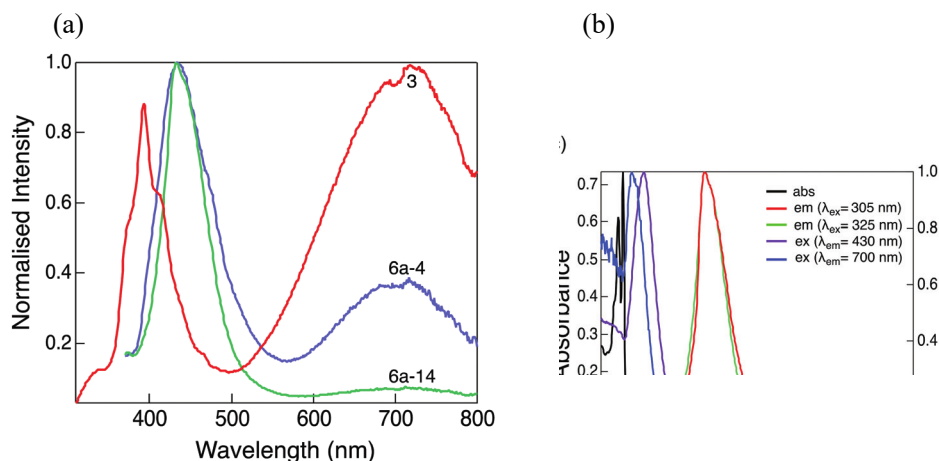


図 2 高分子 NHC 金錯体(**6**)および低分子モデル化合物(**3**)の固体における発光挙動:(a) 固体中の発光スペクトル; (b) 紫外光照射下で撮影した錯体の写真。

以上のように、本研究では、極めて熱安定性が高く、白色発光を示す高分子 NHC 金錯体の開発に成功した。また、このような材料の発光挙動を高分子の重合度により制御できるという発光材料設計に関して重要な知見を得ることができた。

(3)相手国との交流(両国の研究者が協力して学術交流することによって得られた成果)

共同研究相手である G. Prabusankar 教授は、有機金属化学に関する高い見識をもち、種々の NHC 遷移金属錯体を開発した実績があり、NHC 金錯体の設計、合成、評価に関する経験やノウハウも蓄積している。インド側の NHC 錯体合成に関する豊富な知見により新規金錯体の合成を達成できた。一方、日本側研究グループでは、高分子合成・物性に関する研究をこれまで一貫して行っており、高分子 NHC 金錯体の設計と合成が可能となった。また、日本側でこれまでに蓄積してきた発光材料の合成・機能評価に関する知見と経験に基づいて、分子設計と機能評価を行うことで上述したような高い耐熱性をもつ実用的な材料を開発できた。

(4)社会的貢献(社会の基盤となる文化の継承と発展、社会生活の質の改善、現代的諸問題の克服と解決に資する等の社会的貢献はどのようにあったか)

上述のように、本研究では、単一素材のみで白色発光を示す新規高分子金錯体の開発とその発光特性について明らかにした。その結果、白色発光高分子材料の分子設計指針を明らかにし、今後の発光材料の材料設計に対する重要で普遍的な指導原理を得ることができた。開発した材料は単一素材のみで白色発光を示す新規発光材料として期待できるだけでなく、液晶性を利用することで偏光発光材料としての展開も期待できる。さらに、高分子特有の柔軟性をもち、薄膜状に成形することも容易である。1種類の発光体だけで白色に発光するので、有機 LED 照明などに利用すると、デバイスの構造を単純化でき、デバイス製造プロセスの簡略化・低コスト化・低エネルギー化に貢献できる。また、天井や壁一面が光る照明装置や、複雑な曲面をもつ照明装置・ディスプレイなどの実現が期待でき、広く社会へ貢献できる。

(5)若手研究者養成への貢献(若手研究者養成への取組、成果)

本共同研究を通じて、2022 年 11 月～12 月にかけて日本側から1名の大学院生(博士前後課程 2 回生)を IITH に約1ヶ月間派遣し、IITH において錯体合成やキャラクタリゼーションを行った。さらに、2023 年 3 月には、インド側から大学院生 4 名が立命館大学を訪問し、研究進捗状況の共有、今後の研究の方向性についてのディスカッションを行った。このように、本研究の成果は双方向の交流を行いながら得られた成果である。物理的にも離れており、全く異なる言語・文化・宗教・社会状況にある国の研究者との交流を体験させることで、若手研究者の国際コミュニケーション能力や国際発信力に加えて国際理解力を涵養できた。

(6)将来発展可能性(本事業を実施したことにより、今後どのような発展の可能性が認められるか)

本研究で開発したいくつかの誘導体は液晶性も示すことが分かっている。その他の化合物においても、適切な置換基を導入することで液晶性の発現が期待できる。液晶性を利用すれば、単一材料からの白色発光に加えて、直線発光特性なども付与することが可能となる。また、本研究で熱安定性の高い白色発光性の金錯体を開発できた。このように実用的な材料が開発できたので、次のステップとしてデバイスの試作を行い、デバイス中における動作特性評価を引き続き行っている。今後、デバイスとしての動作が確認できれば産学連携などによる社会実装への発展が期待される。

また、本事業により、インドの Indian Institute of Technology, Hyderabad との協力関係をさらに強固なものにすることができた。本交流事業により、同大学において「Ritsumeikan University」の知名度・プレゼンスの向上を一定程度達成できたと考えている。今後、同大学との研究交流のみならず、留学・博士後期課程入学希望者の増加、国際産学連携への発展など大きな波及効果も期待できる。

(7)その他(上記(2)～(6)以外に得られた成果があれば記載してください)

例:大学間協定の締結、他事業への展開、受賞など

【受賞】

1. 茂山友樹、学生講演賞、日本化学会第 103 春季年会(2023)、2023/4/17
2. 堤治、久野恭平、第4回物質・デバイス共同研究賞、2022/7/8
3. 四方優輝、優秀ポスター発表賞、第 11 回 CSJ 化学フェスタ 2021、2021/12/02