

配布布先: 文部科学記者会、科学記者会、名古屋教育記者会、九州大学記者クラブ

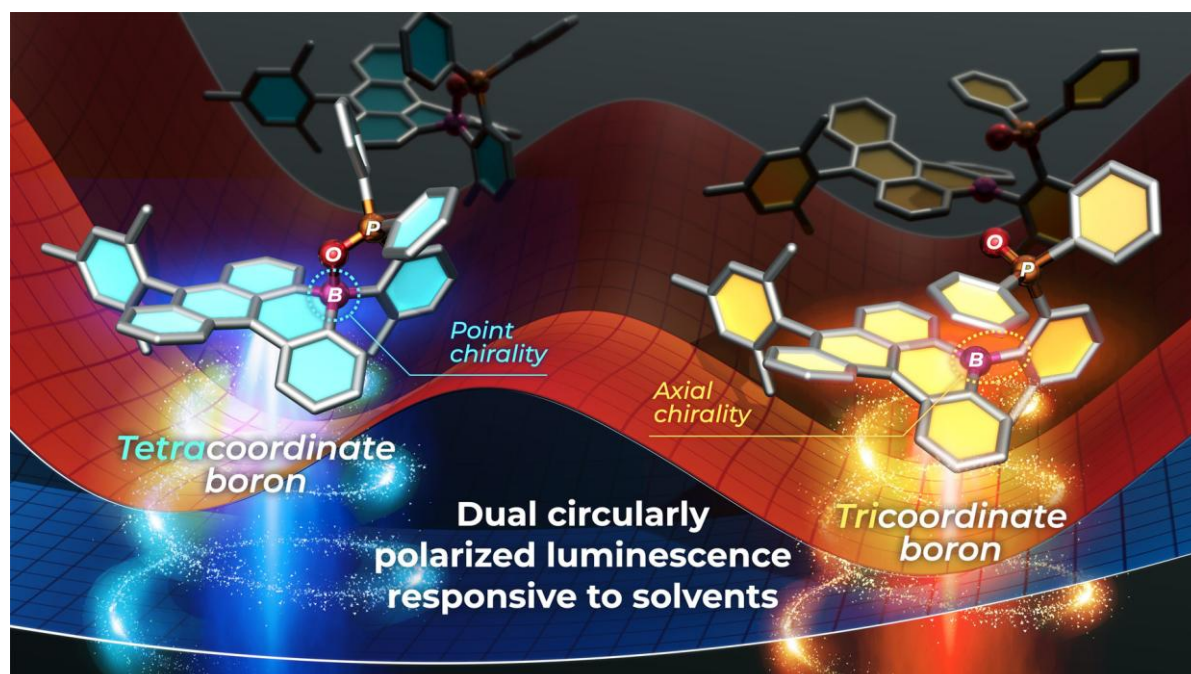
2025 年 12 月 23 日

報道機関 各位

二重の円偏光発光を示すキラルホウ素分子を開発 ～環境応答性発光に基づく先端光技術の創出に期待～

【本研究のポイント】

- ・ホウ素を含む非対称な多環芳香族炭化水素 (PAH) に、分子内ホウ素－酸素配位結合^{注 1)} 部位を導入することで、中心不斉^{注 2)} を有するキラルホウ素 π 共役分子を創出した。
- ・励起状態^{注 3)} でこの配位結合が解離することで、炭素－ホウ素結合に沿った軸不斉^{注 4)} を有する三配位ホウ素^{注 5)} π 電子系へと変換されることを見出した。
- ・この変化に伴い、高い量子収率や、深赤色領域での発光を伴った二重の円偏光発光が得られることを見出した。
- ・酸素配位結合部位としてホスフィンオキシドを用いることで、水素結合^{注 6)} 性溶媒に応答した二重発光特性の変化を実現した。



【研究概要】

名古屋大学学際統合物質科学研究機構(IRCCS[※])の森 達哉 特任助教、同大学トランスフォーマティブ生命分子研究所(WPI-ITbM[※])の山口 茂弘 教授、同大学工学研究科の井改 知幸 教授、九州大学先端物質化学研究所の友岡 克彦 教授らの研究グループは、可逆的に解離する分子内配位結合を有するキラルホウ素 π 共役分子を開発し、高い量子収率と長波長領域発光を兼ね備えた二重の円偏光発光(CPL)^{注7)}の実現に成功しました。

CPLは、電場と磁場がらせんを描くように伝搬する光であり、3Dディスプレイや暗号通信などの先端技術において注目が高まっています。特に、二重のCPLを示す有機分子は次世代センシング技術への応用が期待されますが、従来の分子設計では実現が難しく、新たな設計指針の確立が必要でした。

本研究では、ホウ素を含む非対称なPAH骨格に、分子内でホウ素への可逆的な配位が可能なホスフィンオキシド部位を導入することで、中心不斉を有するキラルホウ素 π 共役分子を合成しました。特筆すべき点は、励起状態において配位結合が解離し、炭素-ホウ素結合に沿った軸不斉を有するキラル三配位ホウ素 π 骨格が生成することです。この二種類のキラリティ^{注8)}が光励起によって切り替わることにより、二重CPLが実現されました。三配位ホウ素を含む π 共役分子の優れた発光特性を反映して、得られた化合物は高い発光量子収率^{注9)}を伴うCPLや、深赤色領域に及ぶ長波長CPLを示しました。さらに、この二重CPL挙動は、溶媒との水素結合によって大きく変化する応答性も示しました。

本研究成果は、2025年12月21日にドイツ化学会誌「Angewandte Chemie International Edition」オンライン版に掲載されました。

【研究背景と内容】

円偏光発光(CPL)は、光が右回りまたは左回りのらせん状に進む性質をもつ発光であり、3Dディスプレイや量子暗号通信、センシング技術、生体イメージングなど多くの先端分野で重要性が高まっています。特に、単一の有機分子から二つの異なる波長のCPLを得る「二重CPL(dual CPL)」は、従来の材料では実現が難しく、新しい分子設計指針が求められていました。また、深赤色領域に及ぶ長波長でのCPLを有機分子により高効率で実現することは、構造的・電子的な制約から難易度が高く、強い発光とキラリティの安定性を同時に達成できる分子はほとんど存在していませんでした。一方、三配位ホウ素を含む π 共役分子は、ホウ素の高い電子受容性^{注10)}と優れた発光特性を示すことから、次世代光機能分子として注目されてきましたが、ホウ素を中心とするキラル発光材料の開発例は限られており、光励起に応答してキラリティそのものを制御する分子設計は未開拓でした。本研究では、ホウ素の電子的特性と、分子内配位結合の可逆的な結合／解離特性を統合的に活用することで、励起状態でキラリティが切り替わる新しいキラルホウ素分子の創出を目指しました。

【内容】

本研究では、ホウ素を含む非対称な多環芳香族炭化水素(PAH)骨格にホスフィンオキシド(P=O)基を導入し、P=O $\cdots$ B 分子内配位結合によって四配位ホウ素^{注11)}を形成する分子設計を行いました。この四配位ホウ素中心は、異なる置換基が結合することで中心不斉をもちます(図1a)。この分子が光を吸収し励起状態になると、分子内配位結合の解

離(光解離)^{注 12)}が起こり、ホウ素は三配位状態に変換され、炭素－ホウ素結合軸の回転が立体的に阻害されることで新たに軸不斉が発現します(図 1b)。つまり、この分子設計により、中心不斉と軸不斉という異なる二種類のキラリティを有する状態を励起状態において形成する、従来にない性質のキラル分子を創出できると期待しました。

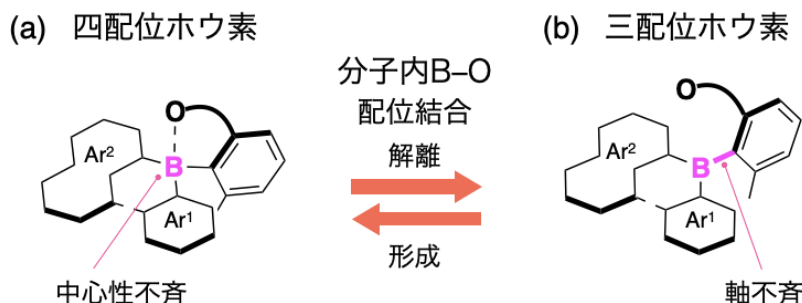


図 1. 分子内配位結合の光解離に伴い、中心不斉を有する四配位ホウ素が軸不斉を有する三配位ホウ素に切り替わるメカニズム。

この分子設計をもとに、異なる Ar¹, Ar² 基を縮環させた一連の誘導体の合成を行い、得られた分子の NMR 測定、単結晶 X 線構造解析、吸収スペクトル測定を行いました。¹¹B NMR スペクトルでは四配位ホウ素に特徴的な 10 ppm 付近の鋭いピークが観測され、溶液中でも分子内 P=O...B 配位が安定に形成されていることが確認できました。また、単結晶 X 線構造解析でも、P=O 基とホウ素原子が結合した四配位構造が明瞭に見られ、基底状態では四配位状態をとることが裏付けられました。一方、発光スペクトルを解析すると、三配位ホウ素由来の発光が顕著に現れ、励起状態では、基底状態とは異なる配位状態が形成されることが示されました。特に、アントラセン骨格を含む誘導体(図 2a)では、この光解離の程度は溶媒によって大きく変化し、トルエン中では 460 nm に極大をもつ青色発光、メタノール中では 590 nm に極大を有する橙色発光が、そしてジクロロメタンやクロロホルム中ではその両方の発光が観測されました。このように、溶媒にตอบสนองして四配位状態と三配位状態の寄与が切り替わることで、そして水素結合を形成しやすい溶媒の時に光解離が促進し、三配位状態からの発光が主に観測されることが分かりました。このことは、本分子では、外部環境に応じて発光挙動を制御できる可能性を示しています。

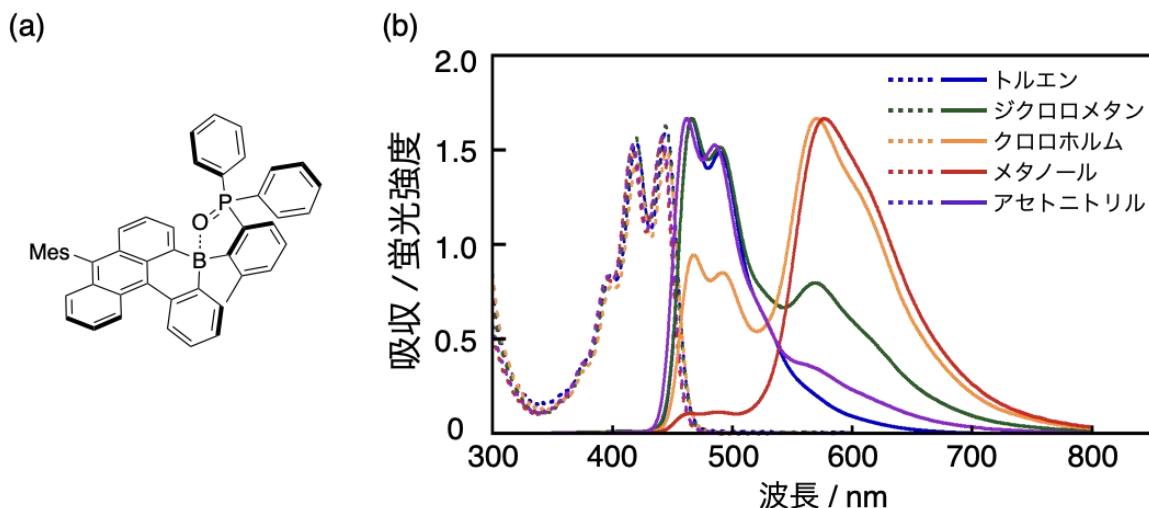


図 2. 溶媒に依存した二重発光を示すホウ素分子の(a)構造、(b)種々の有機溶媒中における吸収(点線)および蛍光スペクトル(実線)。

続いて、キラル特性の評価のため、HPLC による光学分割を行ったところ、全ての誘導体でエナンチオマーを分離することに成功しました。また、光照射下や 100 °C 以上の加熱条件、さらにメタノールのようなプロトン性溶媒中においても、ラセミ化はほとんど起こらず、高い立体化学的安定性を示しました。このことは、基底状態では分子内配位は維持されており、励起状態でのみ構造変化が生じるという、本分子設計の有利性を示す重要な結果です。

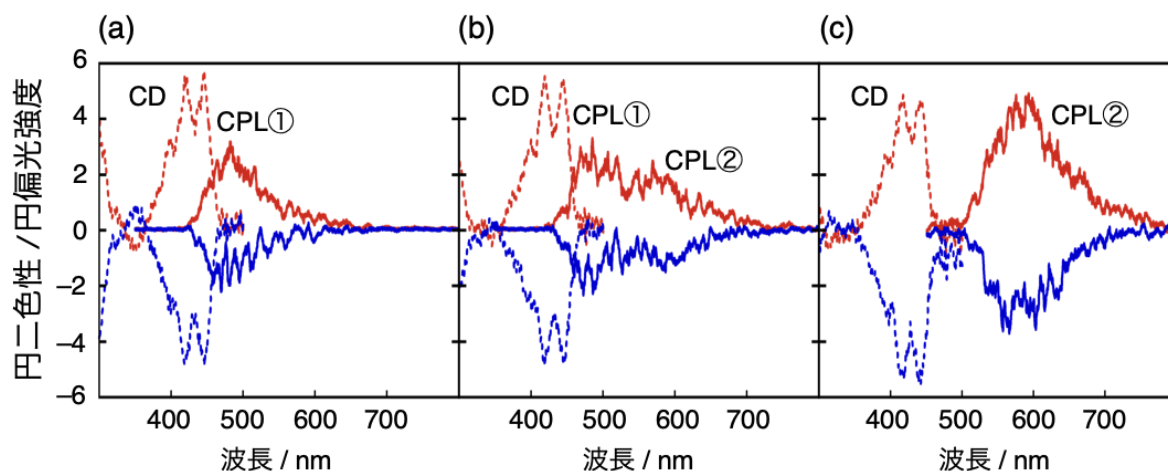


図 3. (a)トルエン(b)ジクロロメタン(c)メタノール中における円二色性(CD)および円偏光発光(CPL)スペクトル

最後に、円二色性(CD)および円偏光発光(CPL)スペクトルを評価したところ、得られたエナンチオマーはいずれも明瞭な CD シグナルを示し、分子が有するキラルティが光学特性に反映されることが確認できました(図 3)。さらに注目すべきは、励起状態で光解離が進行する誘導体において、四配位ホウ素由来の短波長 CPL と、三配位ホウ素由来の長波長 CPL が、溶媒条件によって切り替わる、あるいは同時に現れる「二重 CPL」が観測されたことです。これは、単一の分子から、励起状態で異なる二種類のキラルな発光化学

種が生じることで実現できるものであり、従来の有機キラル分子では極めて達成が難しかった現象です。得られた分子は、発光量子収率が高く、構造安定性にも優れているため、環境応答型のキラル発光材料として有望であると期待されます。

以上のように、本研究では、励起状態で異なるキラリティを発現させるという独自の分子機能を構築しました。この結果、一つの分子が外部環境に応じて変化する CPL 挙動を示すことが明らかになり、環境応答型キラル発光材料の新しい設計指針を提示するものとなりました。

【成果の意義】

本成果の意義は、ホウ素への分子内配位結合の光解離という挙動を活用することにより、二重の円偏光発光を実現した点にあります。ホウ素の可逆的な配位結合の形成挙動はこれまでも報告されていましたが、その多くは四配位状態と三配位状態の切り替えに伴う二重発光の達成にとどまり、キラリティそのものを制御する機構として活用することは困難でした。本研究では、ホウ素を組み込んだ非対称な PAH 構造を精密に設計し、光励起に応答して中心不斉と軸不斉という二種類のキラリティが切り替わる仕組みを分子内に組み込むことで、単一分子からの二重 CPL の発現が可能になりました。さらに、三配位ホウ素を含む π 共役分子が本来備える優れた発光特性を活かすことにより、深赤色領域に及ぶ長波長での CPL や高い発光量子収率など、従来のねじれた π 共役骨格^{注 13)}や複雑な立体構造を有する CPL 発光分子では実現が難しかった光学特性を達成しました。これらの成果は、励起状態でのキラリティの動的制御と高効率発光特性を一体化したまったく新しい分子設計戦略を提示するものであり、今回確立した設計原理は、蛍光プローブや、円偏光 OLED、環境応答型センサーなど、多様な光機能材料への展開につながるものと期待されます。

【付記】

本成果は、以下の事業・共同利用研究施設による支援を受けて行われました。

科学技術振興機構 戦略的創造研究推進事業 CREST(JPMJCR21O5)
研究プロジェクト「励起ダイナミクス制御に基づく光機能性ヘテロ π 電子系の創製」

研究代表者 山口 茂弘

研究期間 2021 年 10 月～2027 年 3 月

日本学術振興会 科学研究費補助金 学術変革領域研究(A)(25H01261)
研究プロジェクト「高度 π 分子体への環境応答性付与に基づく蛍光イメージングへの展開」

研究代表者 山口 茂弘

研究期間 2025 年 4 月～2030 年 3 月

日本学術振興会 科学研究費補助金 基盤 A(24K02208)
研究プロジェクト「ホウ素 π 電子系の新設計学理の構築と機能追求」

研究代表者 山口 茂弘

研究期間 2023 年 4 月～2026 年 3 月

日本学術振興会 科学研究費補助金 国際共同研究加速基金(22K21346)
研究プロジェクト「動的元素効果デザインによる未踏分子機能の探究」
研究代表者 山口 茂弘
研究期間 2022 年 12 月～2029 年 3 月

【用語説明】

注 1)配位結合:

電子対をもつ原子が電子不足な原子へ電子対を供与することで形成される結合。
Lewi 酸－塩基相互作用。

注 2)中心不斉:

一つの原子に四つの異なる置換基が結合することで生じるキラリティ。

注 3)励起状態:

光などのエネルギーを吸収することで至る量子的に高い電子状態。

注 4)軸不斉:

分子内の結合軸の回転が立体的に妨げられることで生じるキラリティ。

注 5)三配位ホウ素:

ホウ素原子が三つの置換基と結合した状態。空の p 軌道の存在により電子受容性や Lewis 酸性を有する。

注 6)水素結合:

水素原子を介した非共有結合性相互作用。

注 7)円偏光発光(CPL):

発光した光が右回りまたは左回りのらせん状偏光をもつ現象。

注 8)キラリティ:

分子が非対称で、鏡像と重ね合わせることができない性質。

注 9)発光量子収率:

光を吸収して励起状態になった後に、エネルギーを発光として放出する割合。

注 10)電子受容性:

分子が電子を受け取りやすい性質。

注 11)四配位ホウ素:

ホウ素原子が四つの置換基と結合した状態。

注 12)光解離(Photodissociation):

光励起により化学結合が切断される現象。

注 13) π 共役骨格:

複数の不飽和結合が連続してつながることで、広がった π 軌道を有する分子構造。

【論文情報】

雑誌名:Angewandte Chemie International Edition

論文タイトル:Dual Circularly Polarized Luminescence from Chiral Boron-Embedded Polycyclic Aromatic Hydrocarbons

著者:Tatsuya Mori,* Yoshiharu Sano, Tomoyuki Ikai,* Yuuya Kawasaki, Katsuhiko Tomooka,* Takahiro Sasamori, and Shigehiro Yamaguchi*(* は責任著者)

DOI: 10.1002/anie.202522746

URL: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/anie.202522746>

※【WPI-ITbM について】(<http://www.itbm.nagoya-u.ac.jp>)

名古屋大学トランスフォーマティブ生命分子研究所(WPI-ITbM)は、2012 年に文部科学省の世界トップレベル研究拠点プログラム(WPI)の 1 つとして採択されました。

WPI-ITbM では、精緻にデザインされた機能をもつ分子(化合物)を用いて、これまで明らかにされていなかった生命機能の解明を目指すと共に、化学者と生物学者が隣り合わせになって融合研究をおこなうミックス・ラボ、ミックス・オフィスで化学と生物学の融合領域研究を展開しています。「ミックス」をキーワードに、人々の思考、生活、行動を劇的に変えるトランスフォーマティブ分子の発見と開発をおこない、社会が直面する環境問題、食料問題、医療技術の発展といったさまざまな課題に取り組んでいます。これまで 10 年間の取り組みが高く評価され、世界トップレベルの極めて高い研究水準と優れた研究環境にある研究拠点「WPI アカデミー」のメンバーに認定されました。

※【IRCCS について】(<http://irccs.nagoya-u.ac.jp>)

学際統合物質科学研究機構(IRCCS)は、名古屋大学、北海道大学触媒科学研究所、京都大学化学研究所附属元素科学国際研究センター、九州大学先導物質化学研究所の4大学がコアとなり、単なる研究所連携を越えた組織として、2022 年に名古屋大学に設置されました。物質創製化学分野の融合フロンティアの開拓に挑むとともに、国際・異分野・地域・産学官の連携を強力に進める場を構築することにより、当該分野の世界的トップ拠点の形成を目指しています。触媒、バイオ機能、マテリアルを中心とした新分野創出の潮流を生むとともに、持続可能社会の進歩に貢献する科学研究を展開することを目的としています。