

令和元年6月24日現在

機関番号：17301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2017～2018

課題番号：17K14463

研究課題名(和文) 水素結合性カプセルへの金属錯体包接を基盤とした強発光性超分子錯体の創成

研究課題名(英文) Development of Highly Emissive Host-Guest Complexes via Encapsulation of Metal Complexes within Hydrogen-bonded Capsules

研究代表者

堀内 新之介 (HORIUCHI, Shinnosuke)

長崎大学・工学研究科・助教

研究者番号：50755915

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,500,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、錯体内包型超分子の形成条件や得られた発光性超分子の発光特性の幅広い理解を目的に、包接可能な金属錯体の探索と超分子形成条件の拡張を行った。その結果、超分子形成には用いる発光性金属錯体のサイズ依存性があること、発光に關与する励起状態によって超分子化の効果が異なることを明らかにした。また、不均一条件下においても発光性超分子が得られることがわかった。そして、不均一条件で得られた発光性超分子の発光挙動は、均一条件で形成する発光性超分子の発光挙動と異なることも明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究によって金属錯体の包接に基づいた新規発光性超分子の合成手法の開拓とその発光特性の解明を達成した。これらの成果が基礎となり、新しいタイプの発光素子としての応用が見込めれば、材料工学の分野においても新たな切り口を与える可能性がある。現時点では、材料としての可能性は未知であるが、今後これらがもっと洗練され明確な有用性が実証された時には、既存の発光性材料に取って代わる可能性がある。

研究成果の概要(英文)：In this study, we investigated development of supramolecular metal complexes insulated by hydrogen-bonded capsules. We found size-dependent formation, excited-state dependent photophysical properties, and encapsulation-condition dependent photophysical properties of the supramolecular metal complexes. These results will open up broad prospects for designing new luminescent materials based on supramolecular metal complexes encapsulated within self-assembled capsules.

研究分野：超分子化学・錯体化学・光化学

キーワード：発光性超分子 自己集合 分子認識 光化学 超分子化学 自己組織化 光物性

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

近年、自己集合性分子ホストの内部空間の革新的な利用法の1つである「自己集合性分子ホスト内での錯体化学」が注目を集めている。中でも、自己集合性分子ホストの内部空間を反応場とした錯体反応は、金属酵素のモデル系として理解できることから特に注目を集めており、盛んに研究されている。一方で、金属錯体の重要な性質の1つである『発光特性』を自己集合性分子ホストへの包接によって制御する試みは、金属錯体包接の報告例の少なさも相まって未だに研究例は限られている。その理由として、自己集合性分子ホスト内ではゲスト錯体の発光が不利になる原因が多数存在しているためである。そのため、「自己集合性分子ホスト内での金属錯体の発光」を取り扱える反応系を構築できれば、新たな研究領域を確立できるだけでなく、新たな機能性材料群の創出への重要な足がかりとなる。

一方、研究代表者はこれまでに水素結合性カプセルと発光性 Ir 錯体からなる錯体内包型発光性超分子の形成と発光特性について報告している(図1)。この発光性超分子はゲスト錯体の発光が不利になる原因を抑制でき、超分子化させることで Ir 錯体の発光が有利になることが分かっている。

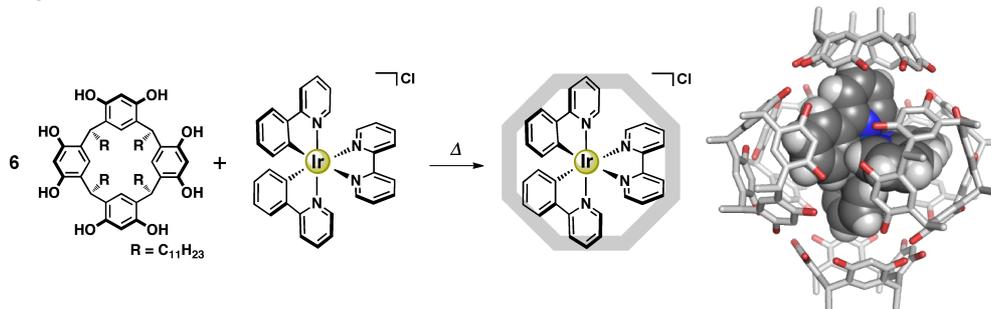


図1. 錯体内包型発光性超分子の形成

2. 研究の目的

本研究では水素結合性カプセルに様々な発光性金属錯体を包接させ、得られた発光性超分子がどのような光特性を示すのかを明らかにする。様々な発光性超分子を合成するにあたり、包接可能な金属錯体の探索と超分子形成条件の拡張を行った。

3. 研究の方法

水素結合性カプセルとしてレゾルシンアレーンを用いて、(1)置換基が異なる発光性 Ir 錯体の包接を行った。置換基によって、錯体サイズが変わる。カプセルの内部空間にはサイズに限りがあるため、ゲスト錯体の分子サイズを変えることで、包接挙動とそれに伴う発光特性の変化が異なる可能性がある。また、(2)発光に關する励起状態が異なる発光性金属錯体を用いた発光性超分子を合成し、超分子化に伴う発光特性の変化を調べた。また、従来の均一溶液条件下での超分子合成とは異なる、(3)固液不均一条件下での発光性超分子の合成を行った。合成法が拡張されることで、均一溶液条件下で得られる発光性超分子とは異なる発光特性をもつ超分子が得られる可能性がある。それにより、本研究で開拓する発光性超分子の可能性がさらに高まることになる。

得られた発光性超分子の構造は、各種 NMR、質量分析 (ESI-MS) および動的な光散乱 (DLS) 測定によって解析した。また光物性測定は紫外可視吸収スペクトル、発光スペクトル、量子収率、発光寿命測定を行った。

4. 研究成果

(1)レゾルシンアレーンと発光性 Ir 錯体をクロロホルム中で混合し加熱することで、目的の発光性超分子が形成するか調べた(図2)。Ir 錯体の置換基 R を H, Me, ^tBu と大きくしていったところ、いずれの Ir 錯体の場合も水素結合性カプセルに包接され、発光性超分子を形成することがわかった。一方で、Ph 基を有する Ir 錯体では、包接が起こらず発光性超分子が形成しなかった。発光性超分子が形成する駆動力は、レゾルシンアレーン同士の間水素結合と、カプセル-金属錯体間にはたらくカチオン-相互作用である。Ph 基が上記2つの駆動力を阻害しているとは考えにくいから、Ph 基を有する Ir 錯体が発光性超分子を形成しなかった要因は、ゲスト錯体の立体的な効果によるものだと考えられる。

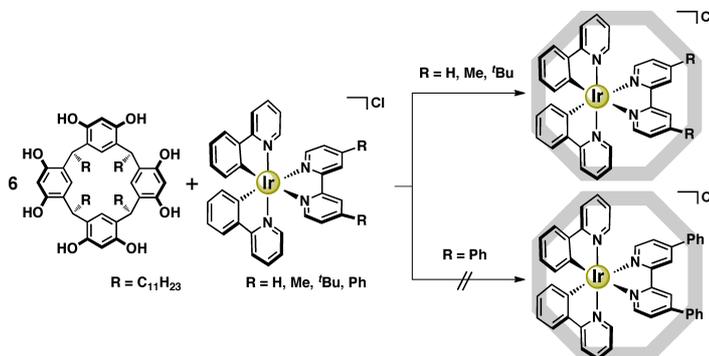


図2. ゲストサイズ選択的な発光性超分子の形成

次に得られた発光性超分子の光特性を調べた。いずれの Ir 錯体を用いた場合も、水素結合性カプセル添加前後で吸収スペクトルに大きな変化は見られなかった。一方で発光スペクトルでは、発光性超分子を形成した Ir 錯体に関しては顕著な短波長シフトが観測された(表 1)。これらの Ir 錯体の発光は $^3\text{MLCT}$ 励起状態からの発光であり、溶媒の極性によって発光波長が変化することが知られている。すなわちこの短波長シフトは、Ir 錯体が水素結合性カプセルに包まれることで、Ir 錯体周りの極性環境が変化したためだと考えられる。また、発光量子収率 (ϕ) と発光寿命 (τ) も超分子化に伴い向上した。Ir 錯体が水素結合性カプセルに包接されたことで、溶媒による失活や分子運動による熱的失活が抑制され、発光過程が有利になったためだと考えられる。実際、4 級アルキルアンモニウム塩を溶液中に添加し、ゲスト交換によって Ir 錯体をカプセル内部から放出させたところ、発光特性が低下した。また、NMR 測定から包接しないことが判明している Ph 基を有する Ir 錯体を用いてカプセル存在下の光特性を調べたところ、上述のような発光スペクトルの顕著な短波長シフト、発光量子収率の向上、発光寿命の長寿化は見られなかった。これらのことから発光特性の向上は、溶液中で Ir 錯体が水素結合性カプセルと共存しているためではなく、包接に起因していることが判明した。

表 1. 水素結合性カプセル 1 当量存在下における Ir 錯体の発光特性の変化 (CHCl₃ 溶液, r.t.)

R	$\Delta\lambda_{\text{max}}$ (nm)	$\Delta\Phi$ (%)	$\Delta\tau_{\text{ave}}$ (ns)
H	-27	+12	+460
Me	-16	+11	+310
^t Bu	-19	+16	+360
Ph	-9	+5	+20

(2) ^3LC 励起状態からの発光を示す Ir 錯体を用いて、発光性超分子の構築を試みた。研究成果(1)の手法と同様に、レゾルシンアレーンのクロロホルム溶液に Ir 錯体を混合し加熱した。¹H NMR 測定の結果、Ir 錯体単独のスペクトルに比べて、包接された Ir 錯体のピークが高磁場かつブロードに観測された。このことから、この Ir 錯体も水素結合性カプセルに包接され、錯体内包型の超分子を形成することがわかった(図 3)。

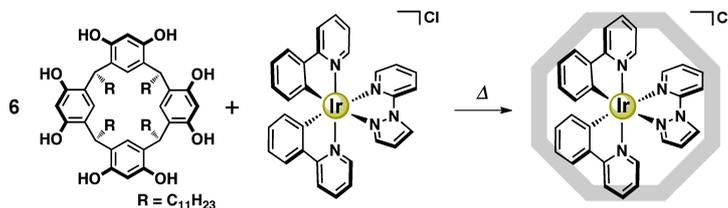


図 3. ^3LC 励起状態からの発光を示す Ir 錯体を用いた発光性超分子の合成

次に、得られた超分子の発光挙動を調べた。興味深いことに、超分子形成前後で発光スペクトルに大きな変化は見られなかった。これは、 ^3LC 励起状態からの発光が周辺環境に依存しない発光であることが関係していると考えられる。すなわち、周辺環境に依存しない発光を示す発光性錯体を用いた場合、たとえ包接によって錯体周りの環境を変化させても、超分子化の影響は非常に小さいということを意味している。この結果から、発光に関与する励起状態によって、超分子化の効果が異なることが明らかになった。

(3) レゾルシンアレーンのクロロホルム溶液に、クロロホルムに不溶性 Ru 錯体を懸濁させることで不均一条件での包接を試みた(図 4)。懸濁溶液を 50 °C で 3 時間攪拌すると、溶液の色が無色透明から橙色へと変化し、Ru 錯体が水素結合性カプセル内に包接された形で溶解していることが示唆された。¹H NMR スペクトルでは Ru 錯体由来のピークの高磁場シフトとカプセル由来のピークのブロードニングが観測され、Ru 錯体の包接が支持された。

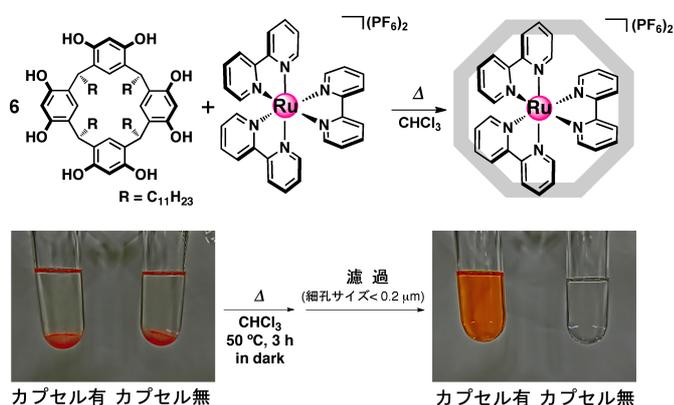


図 4. 不均一条件下での発光性超分子の合成

次に、カウンターアニオンを変えることでクロロホルムに可溶性 Ru 錯体を合成し、Ir 錯体の実験と同様に均一系での超分子化も試みた。この条件での ¹H NMR スペクトルでは、Ru 錯体由来のピークが顕著にブロードニングすることが分かった。このブロードニングは、

用いた Ru 錯体が CHCl_3 に可溶であるため、NMR タイムスケールより早い包接平衡（動的挙動）があることに起因する。一方で不均一で得た発光性超分子の場合、包接された錯体のピークが 6.4 ppm 付近に明瞭に観察されており、包接平衡が抑制されていることが示唆された。これらの結果から、不均一条件で包接を行うことでゲスト放出過程が抑制され、非平衡型の包接になることが明らかになった。

発光特性を調べたところ、包接条件に応じて顕著な差が見られた（図 5）。均一・平衡系の包接で得た包接錯体の発光スペクトルは、錯体単独のものとは比べてピークが短波長シフトし（ $\Delta\lambda_{\text{max}} = -37 \text{ nm}$ ）、肩の張ったスペクトルへと形状が変化した。一方、不均一系で得た発光性超分子のスペクトルはさらに大きな短波長シフト（ $\Delta\lambda_{\text{max}} = -46 \text{ nm}$ ）が観察され、スペクトル形状が振動構造に近い形状へと変化した。一般にこの Ru 錯体の発光は $^3\text{MLCT}$ 励起状態からの発光であり、溶液中では励起種周りの溶媒分子の再配列によって発光スペクトルがブロード化することが知られている。すなわちこのスペクトル形状の変化は、Ru 錯体が超分子化によって溶媒から隔離され、溶媒の再配列が起こりにくくなっていることを意味している。

以上のように、金属錯体が溶解しない不均一条件においても水素結合性カプセルへの包接が進行することを明らかにした。またその包接・発光挙動は、従来の均一・平衡型のものとは大きく異なることが分かった。

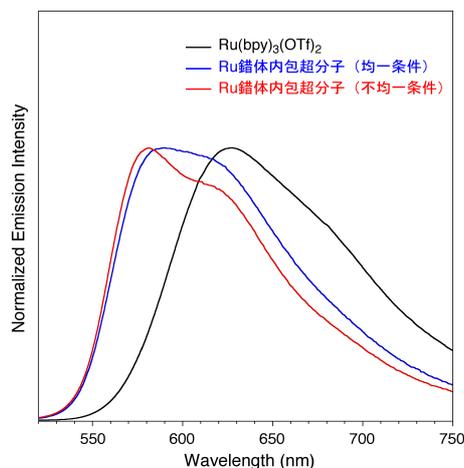


図 5. 錯体単独および発光性超分子の発光スペクトル（ $\lambda_{\text{ex}} = 430 \text{ nm}$, $10 \mu\text{M}$ CHCl_3 溶液, r.t.）

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 4 件)

- (1) Sangjoon Moon, [Shinnosuke Horiuchi](#), Eri Sakuda, Akitaka Ito, Yasuhiro Arikawa, Keisuke Umakoshi, "Synthesis and photophysical properties of butterfly-shaped dinuclear Pt(II) complex having NHC-based chelate ligands", *Inorg. Chim. Acta*, **2019**, 493, 43–48. 査読有
- (2) [Shinnosuke Horiuchi](#), Hiroto Tanaka, Eri Sakuda, Yasuhiro Arikawa, Keisuke Umakoshi, "Encapsulation condition dependent photophysical properties of polypyridyl Ru(II) complexes within a hydrogen-bonded capsule", *Dalton Trans.*, **2019**, 48, 5156–5160. 査読有
- (3) 堀内新之介, 馬越啓介, "錯体内包型強発光性超分子の創成 - 機能性超分子の新たな展開", *月刊「化学」*, **2018**, 73(6), 70–71. 査読無
- (4) [Shinnosuke Horiuchi](#), Sangjoon Moon, Eri Sakuda, Akitaka Ito, Yasuhiro Arikawa, Keisuke Umakoshi, "U- to Z-shape isomerization in Pt_2Ag_2 framework containing pyridyl-NHC ligands", *Dalton Trans.*, **2018**, 47, 7113–7117. 査読有

〔学会発表〕(計 7 件)

- (1) [Shinnosuke Horiuchi](#), "Luminescent Supramolecular Complexes via Encapsulation of Coordination Complexes within a Hexameric Capsule", ICCO 2018: Post Conference in Nagasaki, 2018 年
- (2) [Shinnosuke Horiuchi](#), Eri Sakuda, Yasuhiro Arikawa, Keisuke Umakoshi, "Formation and Luminescent Properties of Emissive Supramolecular Complexes via Self-assembly and Encapsulation", 43rd International Conference of Coordination Chemistry, 2018 年
- (3) 松尾知春, 田中寛隆, 堀内新之介, 作田絵里, 有川康弘, 馬越啓介, "水素結合性カプセル内でのカチオン性 Ir 錯体の発光挙動", 錯体化学会第 68 回討論会, 2018 年
- (4) [Shinnosuke Horiuchi](#), Hiroto Tanaka, Eri Sakuda, Yasuhiro Arikawa, Keisuke Umakoshi, "Enhanced Emission Properties of Ir(III) Complexes by Encapsulation within a Hydrogen-bonded Capsule", 22nd International Symposium of Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds, 2017 年
- (5) [Shinnosuke Horiuchi](#), Hiroto Tanaka, Eri Sakuda, Yasuhiro Arikawa, Keisuke Umakoshi, "Encapsulation and Enhanced Emission Properties of Ir(III) Complexes within a Hexameric Self-Assembled Capsule", 22nd International Symposium of Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds, 2017 年
- (6) 堀内新之介, 田中寛隆, 作田絵里, 有川康弘, 馬越啓介, "水素結合性カプセルへの発光性金属錯体の包接", 第 38 回光化学若手の会, 2017 年
- (7) [Shinnosuke Horiuchi](#), Hiroto Tanaka, Eri Sakuda, Yasuhiro Arikawa, Keisuke

Umakoshi , "Development of Highly Emissive Host–Guest Complexes via Self-assembly and Encapsulation" , The 14th Joint Symposium of Jeju National University and Nagasaki University on Science and Technology , 2017 年

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.cms.nagasaki-u.ac.jp/lab/sakutai/>

6 . 研究組織

(1)研究分担者

なし

(2)研究協力者

なし

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。