

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 4 年 6 月 8 日現在

機関番号：17301

研究種目：若手研究

研究期間：2019～2021

課題番号：19K15589

研究課題名（和文）錯体内包型発光性超分子のオンデマンド発光制御

研究課題名（英文）Precise Control of Luminescent Properties of Supramolecular Metal Complexes Insulated by Self-assembled Capsule

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） 3,200,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、発光性金属錯体と水素結合性カプセルを組み合わせることで得られる錯体内包型超分子の光物性を、用いる発光性金属錯体を変えることでオンデマンドに制御する方法を確立することを目指した。その結果、用いるカチオン性錯体の対アニオンによって錯体内包型超分子の熱力学的安定性が変化し、観測される発光特性が変化することを見出した。また、発光性錯体の分子サイズを大きくすることで錯体内包型超分子が分子非対称化を起こし、円偏光発光の異方性因子 $g$ 値も変化することが分かった。このように超分子形成に用いる発光性錯体の性質によって、アキラルな光物性だけでなくキラルな光物性も制御できることが示された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究によって錯体内包型超分子の光物性をオンデマンドに制御する手法が明らかになった。近年ではレドックス活性の高い金属錯体の励起三重項状態を触媒として用いた研究が盛んに行われていることから、本研究で行われた成果は新たな発光性材料の開発につながるだけでなく、光レドックス触媒の開発にも応用できる可能性がある。また本研究では超分子形成に柔軟性が高い水素結合と分子間相互作用の協奏作用を用いている。本研究によって、通常では熱力学的に得ることが困難な低対称な分子集合体が生成することが明らかになったことから、本研究で用いている手法が新奇な分子集合構造を与える新しい方法論になる可能性がある。

研究成果の概要（英文）：This study aimed at on-demand tuning of photophysical properties in supramolecular coordination complexes covered by hydrogen-bonded capsules. The emissive host-guest complexes showed anion-dependent photoluminescence, indicating that the coordination complex cation is trapped together with its counter anion to form an ion-pair in the capsule. A molecular size of the guest complex cation is also important to tune the photophysical properties of the assemblies. The coordination complex, carrying sterically demanding substituents, causes a significant structural perturbation of the hydrogen-bonded capsule, yielding a  $C_1$  symmetric supramolecular complex. The symmetry breaking effect desymmetrizes the electronic transitions in the photo-excited luminescence process of the coordination complex, resulting in a tuning of the dissymmetry factor  $g$  in the circularly polarized luminescence property.

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 分子間相互作用 アニオン キラル 円偏光発光 分子対称性

### 1. 研究開始当初の背景

超分子化学は古くよりホストゲスト化学と共に洗練されてきたこともあり、自己集合性ホストに介在する「空隙」の利用が大きな注目を集めている。国内でも「超空間」をキーワードとして国内有数の大型予算によってその利用法が精力的に模索されている。空隙を利用した研究で精力的に行われているトピックの1つに、空隙内錯体（金属触媒）反応がある。空隙内錯体反応は超分子構造の恩恵を受けやすく、金属酵素と類似性を多くもつことから、今日の超分子化学・ホストゲスト化学における主要な研究領域の一つになっている。それに対して、自己集合性ホスト空間内で「錯体の発光」に基づく研究は、意外なことに例が少ない。自己集合性ホスト内では錯体の発光が有利になることが期待されるにもかかわらず、超分子化に伴う新たな要因によってかえって錯体の発光が不利となるためである。そのため、自己集合性ホスト空間内で錯体の発光を有利にできる超分子系を構築できれば、空隙の利用法に新たな可能性を提示できるほか、新たな研究領域を確立する足がかりとなる。そのような研究背景に対して研究代表者のグループでは2016年に、水素結合性カプセルを用いた「錯体内包型超分子」の創出を報告した(図1)。この超分子の最大の特徴は、空隙内において錯体の発光は不利となるという従来の問題点を克服し、包接させることで錯体の発光が有利（高エネルギー化、高効率化、長寿命化）になる点にある。これにより「空隙」の恩恵を最大限活かした「錯体の発光」を扱えるようになった。

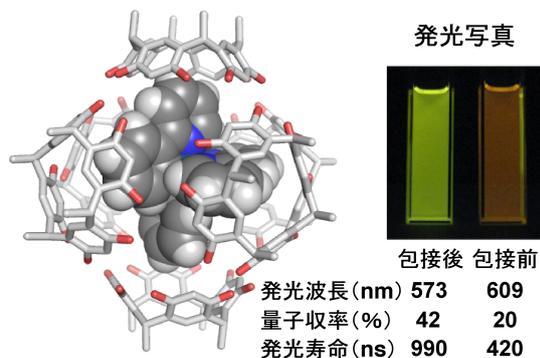


図1. 錯体内包型超分子のモデル構造と発光特性の変化

### 2. 研究の目的

本研究では研究代表者のグループで培ってきたこれまでの成果を基礎とし、錯体内包型発光性超分子の発光特性を、用いるコンポーネントおよび包接方法を適切に組み合わせることでオンデマンドに制御することを目指す。

### 3. 研究の方法

本研究ではまず初めに、錯体内包型超分子の形成メカニズムの解明と基礎的光物性を明らかにするため、実験を行なった。これまでの研究で既に、錯体内包型超分子の形成には用いる金属錯体の対アニオンが重要な役割を果たしていることを示唆する結果が得られている (*Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 17533)。そこで様々なサイズの1価のアニオンを持つIr錯体を用いて錯体内包型超分子の形成とその発光特性を調べた。続いて、Ir錯体の配位子上の置換基を変え、ゲストの分子サイズと超分子形成の影響を調べた。

### 4. 研究成果

塩化物イオンと同族の臭化物イオン(Br<sup>-</sup>)を有するIr錯体を用いて錯体内包型超分子の合成を試みた(図2)。重クロロホルム中、レゾルシンアレーン**1**とIr錯体**[2a]Br**を6:1の割合で混合し、その溶液を1時間50°Cで加熱した。加熱後の溶液<sup>1</sup>H NMR測定の結果、Ir錯体由来のシグナルが顕著に高磁場シフトし、ブロードに観測された。この変化は錯体内包型構造を形成したことにより、カプセル内部に位置したIr錯体がカプセルから遮蔽を受けたこと、およびIr錯体がカプセル内でNMRタイムスケールと同程度の速度で回転しているためである。この溶液に対して、テトラブチルアンモニウムブロミド([TBA]Br)を添加すると、Ir錯体とアンモニウム塩とのゲスト交換が起こり、Ir錯体がカプセルから放出されることも確認した。これらの<sup>1</sup>H NMRスペクトルの変化から、臭化物イオンを有するIr錯体も水素結合性カプセルに包接され、錯体内包型超分子を与えることを確認した。

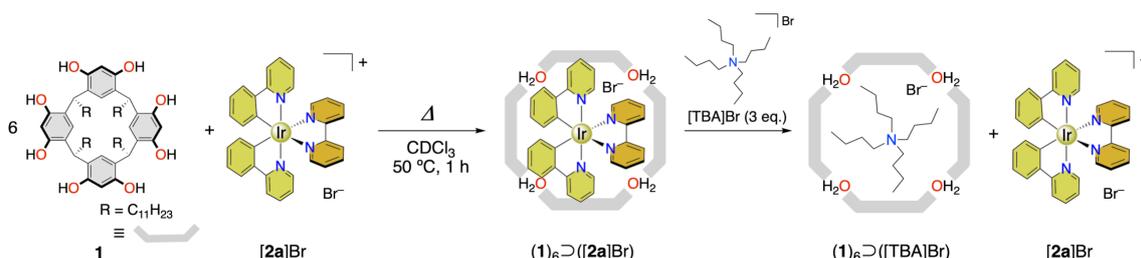


図2. 錯体内包型超分子の形成とアンモニウム塩によるゲスト交換挙動

臭化物イオンを有する Ir 錯体が錯体内包型超分子を与えることを確認したため、次に錯体内包型超分子の形成前後において発光スペクトルを調べた。Ir 錯体を溶解させたクロロホルム溶液 (10  $\mu\text{M}$ ) を窒素バブリングにより脱気し、溶液に光照射 ( $\lambda_{\text{ex}} = 400 \text{ nm}$ ) を行ったところ、極大波長  $\lambda_{\text{max}} = 608 \text{ nm}$  のブロードな発光スペクトルが得られた (図 3)。この溶液にレゾルシンアレーンを添加したところ、発光スペクトルの短波長シフト、発光量子収率の増大および発光寿命の長寿命化が観測された。これは、Ir 錯体がカプセルに包み込まれることで、失活経路が抑制され保護効果が発現したものと考えられる。この傾向は塩化物イオンを有する Ir 錯体でも同様の挙動が観測されている。

次に、種々の 1 価のアニオンを有する Ir 錯体を用いて、錯体内包型超分子の形成とその発光挙動を系統的に調べた。その結果、対アニオンのサイズが増大するにつれて錯体内包型超分子形成に基づく発光の短波長シフトの度合いが小さくなっていくことが明らかになった (表 1)。レゾルシンアレーン存在下で観測された発光波長  $\lambda_{\text{max}}$  は、どの程度錯体内包型超分子が形成したかのを示す指標となることから、この結果はアニオンのサイズが小さいほど錯体内包型超分子が形成しやすい、すなわち錯体内包型超分子の熱力学的安定性が増大することを意味している。また、NMR を用いて対アニオンの振る舞いを確認したところ、対アニオンはカチオン性 Ir 錯体と一緒に水素結合性カプセルに包接されていることが明らかになった。カチオン内包カプセルの分子モデリングおよび空隙サイズ計算を行なったところ、対アニオンが存在可能なほどの空隙サイズ (50–70  $\text{\AA}^3$ ) が存在することも確認した。このことから水素結合性カプセル内でイオン対が形成されることで錯体内包型超分子が形成することを明らかにできた。

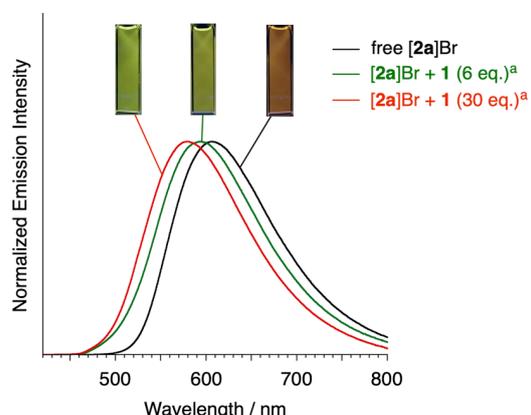


図 3. レゾルシンアレーン存在下の Ir 錯体 [2a]Br の発光変化

表 1. レゾルシンアレーン 1 存在下 (30 eq for [2a]X) の Ir 錯体 [2a]X の発光変化

[2a]X	$\Delta\lambda_{\text{max}}$ (nm)	Anion size ( $\text{\AA}^3$ )
[2a]Cl	-36	24
[2a]Br	-28	28
[2a]NO <sub>2</sub>	-31	32
[2a]I	-26	35
[2a]NO <sub>3</sub>	-28	41
[2a]BF <sub>4</sub>	-14	53
[2a]ClO <sub>4</sub>	-4	55
[2a]PF <sub>6</sub>	-1	75
[2a]OTf	0	85

続いて、Ir 錯体の 2,2'-bipyridine (bpy) 配位子上に置換基を有する Ir 錯体を用いて、超分子形成と光物性の変化を調べた。置換基に Me 基 ([2b]Cl), <sup>t</sup>Bu 基 ([2c]Cl), Ph 基 ([2d]Cl) とサイズを大きくしたところ、錯体 [2b]Cl および [2c]Cl は錯体内包型超分子を与えたのに対して、Ph 基を持つ錯体 [2d]Cl は超分子形成を示さなかった。このことから置換基のサイズは超分子形成に大きな影響を与えることが分かった。中でも <sup>t</sup>Bu 基を有する錯体 [2c]Cl は、超分子形成に伴い、<sup>1</sup>H NMR スペクトルが複雑に分裂した (図 4)。<sup>1</sup>H-<sup>13</sup>C HSQC スペクトルによって詳細に構造解析を行ったところ、超分子形成によって分子の対称性が低下し、C<sub>1</sub> 対称の超分子化合物が生成していることが分かった。

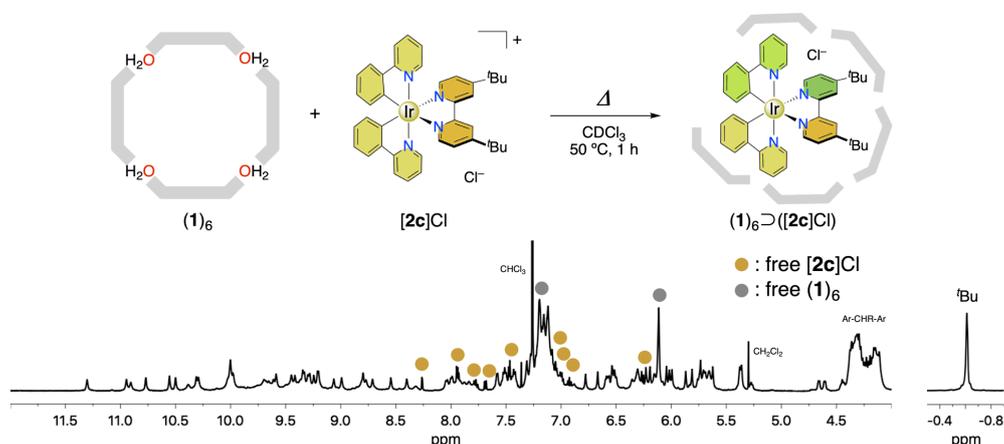


図 4. 錯体 [2c]Cl を用いた錯体内包型超分子の合成とその <sup>1</sup>H NMR スペクトル (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>)

次に Ir 錯体[2c]Cl で観測された分子非対称化に関して、円偏光発光に与える効果について調べた。Ir 錯体[2c]Cl を光学分割し円偏光発光を調べたところ、 $\Delta$ 体からは右円偏光、 $\Lambda$ 体からは左円偏光が観測され、円偏光発光を示す錯体内包型超分子の創出に成功した (図 5)。特に、超分子化した後の円偏光発光の性質は、発光波長が高エネルギー化、および高効率化することが分かった ( $\Delta\lambda_{\text{max}} = -50 \text{ nm}$ ,  $\Delta\Phi = +33\%$ )。さらに、円偏光発光の偏光度を評価する異方性因子  $g_{\text{lum}}$  も、錯体単独では  $2 \times 10^{-4}$  であったところ、超分子化によって  $8 \times 10^{-4}$  へと向上することが分かった。異方性因子  $g_{\text{lum}}$  は、励起状態における電子遷移ベクトルに関与した物理定数であるため、分子の対称性が大きな影響を与える。すなわち、分子サイズの大きな Ir 錯体[2c]Cl が超分子化すると、ゲストの対称性が低下するため、円偏光発光の異方性因子  $g_{\text{lum}}$  も変化すると理解できる。対照実験として、分子非対称化を示さない Ir 錯体[2b]Cl を用いたところ、[2c]Cl と同様に円偏光発光を示す錯体内包型超分子は得られたが、超分子形成前後で異方性因子  $g_{\text{lum}}$  に変化が観測されなかった。

以上のように本研究によって、用いる発光性錯体のアニオンや分子サイズを変えることで、錯体内包型超分子の形成をコントロールできることを明らかにした。特に、適切な分子サイズを持つ錯体を用いた場合、錯体の分子対称性を変化させ、円偏光発光の強度や異方性因子もコントロールできることが示された。これらの研究は、錯体内包型超分子のオンデマンドな発光制御を行うために重要な設計指針を与えるものとなる。

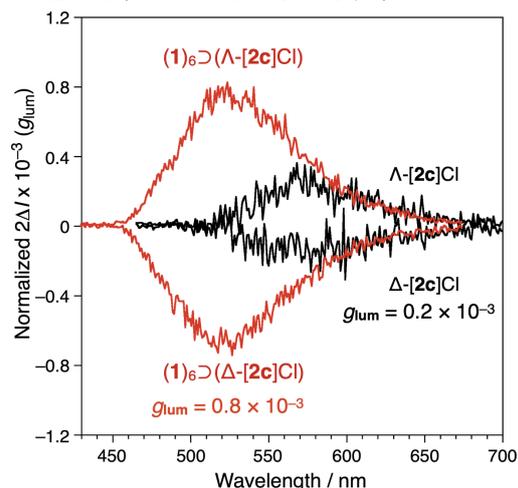


図 5. レゾルシンアレーン添加前後の円偏光発光スペクトル ( $\text{CHCl}_3$ ,  $10 \mu\text{M}$  for [2c]Cl)

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計10件（うち査読付論文 10件 / うち国際共著 5件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Horiuchi Shinnosuke, Moon Sangjoon, Ito Akitaka, Tessarolo Jacopo, Sakuda Eri, Arikawa Yasuhiro, Clever Guido H., Umakoshi Keisuke	4. 巻 60
2. 論文標題 Multinuclear Ag Clusters Sandwiched by Pt Complex Units: Fluxional Behavior and Chiral at Cluster Photoluminescence	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Angewandte Chemie International Edition	6. 最初と最後の頁 10654 ~ 10660
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/anie.202101460	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 Horiuchi Shinnosuke, Hiroiwa Hirotaka, Sakuda Eri, Arikawa Yasuhiro, Umakoshi Keisuke	4. 巻 58
2. 論文標題 An asymmetric Pt diimine acetylide complex providing unique luminescent multinuclear sandwich complexes with Cu salts	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Chemical Communications	6. 最初と最後の頁 3489 ~ 3492
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D1CC07108D	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Hardy Matthias, Tessarolo Jacopo, Holstein Julian J., Struch Niklas, Wagner Norbert, Weisbarth Ralf, Engeser Marianne, Beck Johannes, Horiuchi Shinnosuke, Clever Guido H., Lutzen Arne	4. 巻 60
2. 論文標題 A Family of Heterobimetallic Cubes Shows Spin Crossover Behaviour Near Room Temperature	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Angewandte Chemie International Edition	6. 最初と最後の頁 22562 ~ 22569
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/anie.202108792	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 Horiuchi Shinnosuke, Matsuo Chiharu, Sakuda Eri, Arikawa Yasuhiro, Clever Guido H., Umakoshi Keisuke	4. 巻 49
2. 論文標題 Anion-mediated encapsulation-induced emission enhancement of an Ir(III) complex within a resorcin[4]arene hexameric capsule	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Dalton Transactions	6. 最初と最後の頁 8472 ~ 8477
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d0dt01485k	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Horiuchi Shinnosuke, Umakoshi Keisuke	4. 巻 21
2. 論文標題 Emissive Supramolecular Systems Based on Reversible Bond Formation and Noncovalent Interactions	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 The Chemical Record	6. 最初と最後の頁 469 ~ 479
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/tcr.202000125	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Horiuchi Shinnosuke, Tanaka Seiya, Moon Sangjoon, Sakuda Eri, Ito Akitaka, Arikawa Yasuhiro, Umakoshi Keisuke	4. 巻 60
2. 論文標題 A Heteropolynuclear Pt-Ag System Having Cycloplatinated Rollover Bipyridyl Units	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Inorganic Chemistry	6. 最初と最後の頁 1513 ~ 1522
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.inorgchem.0c02843	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Chen Bin, Horiuchi Shinnosuke, Holstein Julian J., Tessarolo Jacopo, Clever Guido H.	4. 巻 25
2. 論文標題 Tunable Fullerene Affinity of Cages, Bowls and Rings Assembled by PdII Coordination Sphere Engineering	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Chemistry - A European Journal	6. 最初と最後の頁 14921 ~ 14927
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/chem.201903317	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Chen Bin, Holstein Julian J., Horiuchi Shinnosuke, Hiller Wolf G., Clever Guido H.	4. 巻 141
2. 論文標題 Pd(II) Coordination Sphere Engineering: Pyridine Cages, Quinoline Bowls, and Heteroleptic Pills Binding One or Two Fullerenes	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of the American Chemical Society	6. 最初と最後の頁 8907 ~ 8913
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/jacs.9b02207	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Moon Sangjoon、Horiuchi Shinnosuke、Sakuda Eri、Ito Akitaka、Arikawa Yasuhiro、Umakoshi Keisuke	4. 巻 493
2. 論文標題 Synthesis and photophysical properties of butterfly-shaped dinuclear Pt(II) complex having NHC-based chelate ligands	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Inorganica Chimica Acta	6. 最初と最後の頁 43 ~ 48
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.ica.2019.04.045	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Horiuchi Shinnosuke、Tanaka Hiroto、Sakuda Eri、Arikawa Yasuhiro、Umakoshi Keisuke	4. 巻 48
2. 論文標題 Encapsulation condition dependent photophysical properties of polypyridyl Ru(ii) complexes within a hydrogen-bonded capsule	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Dalton Transactions	6. 最初と最後の頁 5156 ~ 5160
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C9DT00737G	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

[学会発表] 計8件(うち招待講演 0件/うち国際学会 3件)

1. 発表者名 小倉祥太, 堀内新之介, 作田絵里, 有川康弘, 馬越啓介
2. 発表標題 カチオン性Ir錯体とレゾルシニアレーンからなる複合体結晶の創成と性質
3. 学会等名 第58回化学関連支部合同九州大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 小倉祥太, 堀内新之介, 作田絵里, 有川康弘, 馬越啓介
2. 発表標題 カチオン性Ir錯体とレゾルシニアレーンを用いた細孔性結晶の構築
3. 学会等名 錯体化学会第71回討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 小倉祥太, 堀内新之介, 作田絵里, 有川康弘, 馬越啓介
2. 発表標題 Ir錯体とレゾルシンアレーンからなる細孔性結晶の合成と性質
3. 学会等名 令和3(2021年)度日本結晶学会年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 堀内新之介
2. 発表標題 有機ホストと金属錯体からなる複合体結晶の創出
3. 学会等名 2021年度物性研究所短期研究会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 S. Horiuchi, E. Sakuda, Y. Arikawa, K. Umakoshi
2. 発表標題 Induced-fit assembly in a synthetic hydrogen-bonding supramolecular system
3. 学会等名 2021 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem 2021) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 S. Horiuchi, E. Sakuda, Y. Arikawa, K. Umakoshi
2. 発表標題 Supramolecular Metal Complexes Insulated by Hydrogen-Bonded Capsules
3. 学会等名 The 23rd International Symposium on the Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds (ISPPCC2019) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 松尾千春, 堀内新之介, 作田絵里, 有川康弘, 馬越啓介
2. 発表標題 水素結合性カプセルへのカチオン性Ir錯体の包接と発光特性: アニオンによる影響
3. 学会等名 錯体化学会第69回討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 S. Horiuchi
2. 発表標題 Supramolecular Luminescent Metal Complexes Insulated by a Hydrogen-bonded Capsule
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会コラボレーション企画 ナノ空間を反応場・デバイスとして活用する物質科学(国際学会)
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関		
ドイツ	TU Dortmund University	Philipps-Universität Marburg	