

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年 5月23日現在

機関番号：10101

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2010～2011

課題番号：22550049

研究課題名（和文）光分子集積を指向した金属錯体の光融解と光結晶化

研究課題名（英文）Photo-melting and photo-crystallization of metal complexes toward photo-controlled molecular accumulation

研究代表者

張 浩徹 (CHANG HO-CHOL)

北海道大学・大学院理学研究院・准教授

研究者番号：60335198

研究成果の概要（和文）：本研究では、原子価互変異性平衡を示すコバルト錯体結晶において、ns-パルスのワンショット照射により室温において結晶が光融解すること新現象を見出した。この光融解現象は3Kにおける光照射実験により、分子内における電子移動がそのトリガーとして働いていることが証明された。また融解後の結晶化は実験温度に強く依存し、分オーダーでの光発生種のトラップにも成功した。

研究成果の概要（英文）：In this study, we found that a cobalt complex showing valence tautomerization demonstrated light-induced melting phenomenon triggered by ns-pulsed light. The experiments at 3 K revealed that the light-induced melting is triggered by an intramolecular electron transfer processes.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	2,600,000	780,000	3,380,000
2011年度	600,000	180,000	780,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,200,000	960,000	4,160,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・無機化学

キーワード：金属錯体、光融解、原子互変異性、パルス光、結晶化、電子移動、準安定、励起状態

1. 研究開始当初の背景

シリコンに代わる或いはそれには不可能な機能を生み出すとして分子性化合物が脚光を浴びている。これまでの研究により平衡系における静的自己組織化を利用して多くの超分子構造体が構築され、その多様性は現在では成熟段階に入りつつある。次世代へのブレイクスルーのためには、これまでに蓄積された静的自己組織化と未踏領域である「動的自己組織化」を組み合わせた新しい分子組織化法・分子変換法が必要とされている。こ

の様な視点を持ち申請者らはこれまでに熟誘起分子内電子移動により分子内電荷分布の異なる二つ以上の原子価互変異性(VT)錯体が示す分子双安定性を巨視的双安定性と連動するべく、長鎖を導入した種々の新規VT錯体群を合成してきた。この過程に、1) VTと部分同期した固体-固体相転移、2) VTと完全同期した固体-液体相転移、3) 固液相を跨ぐ三安定性の実現、及び4) VTと多形間相転移及びそれに付随する二重融解現象の同期発現等、従来の分子双安定性ではみられない新奇な現象を多数見いだしてきた。

これらの結果より、分子状態とマクロ相は互いに相互依存関係を構築しうること、即ち分子状態を変換すればマクロ相をも変換しうる（又はその逆過程）という重要な結論を実証してきた。

2. 研究の目的

本申請では、申請者らが見いだした「分子状態とマクロ相の強い相互依存関係」と共に、VT 変換が熱に加え「光」により誘起されることに着目し、「光により分子内電子移動を誘起し、それに伴う光誘起融解・光誘起結晶化」を実現できると考えた。光誘起 VT 実験は過去に数件報告されているが、既報例は、5 K 等の極低温において一部の *hs*-[Co(II)]種が *ls*-[Co(III)]種の照射により発生する。しかしこの *hs*-[Co(II)]種は約 50 K までに完全に熱失活する。この様に過去の例では、「極低温において熱失活する一部の VT 変換を単一の相である固体相中において実現したに過ぎない一方、本研究では、「室温における完全且つ可逆な光誘起 VT 変換とそれに伴う固体-液体相変換」を行うことを到達目標とする。この様な到達目標は、既にこれまでの研究により明らかになっている本系の①室温付近に存在するヒステリシス、②固液相間に存在する高い相互変換のための活性化障壁、及び③分子状態とマクロ相の同期性に基いている。具体的課題として本申請課題は後述のように（1）光誘起融解及び結晶化の実現、（2）制御、（3）機能発現から構成される。本研究ではまず、照射により溶ける・固まるという極めて基礎学術的インパクトの高い現象を示す物質群を合成する。更に光誘起融解・光誘起結晶化を実現すると共にその機構を照射光波長、光強度、実験温度、分子及び集積構造、電子構造を相互的に相関付けることで明らかにする。最後にこれらの物質と機構を利用した新機能発現（光メモリー、光物質移動、光分子配列制御等）を展開し、光を利用した分子制御、分子集積の領域を開拓することを目的とした。

3. 研究の方法

本研究は、新規 VT 錯体の合成に加え、（1）光誘起融解及び光結晶化の実現、（2）光誘起相変換の機構解明と制御、及び（3）光誘起相変換に基づいた機能発現からなる。一年次は、異種金属及び異種配位子を有する新規 VT 金属錯体を合成し、熱的な VT と固液相転移の同期発現を系統的に実現することで本研究を遂行するための合成化学的基盤を築く。二年次にはこれらの錯体における光誘起融解・結晶化の実現と構造-物理化学的条件間の相関を見出し制御する研究（1）及び研

究（2）を行う。以上の結果を更に発展させ最終年次は、これまでにない高度な機能発現を目指した研究（3）を遂行する。

4. 研究成果

平成 22 年度からの研究により室温における光融解・結晶化を実現し目標を達成した。本研究では、[Co(3,6-DTBQ)₂(C12Opy)₂]錯体の *ls*-[Co^{III}]を含む紫色薄膜(20 mm)試料は 303 K において one-shot の 523 nm レーザー照射により光バルク融解し緑色の *hs*-[Co^{II}]液体を与えた。融解した液体は 1.9 秒の半減期で結晶化し再び紫色 *ls*-[Co^{III}]を与える。言い換えるならば光により分子状態並びにその集積状態を一電子移動により制御できたとと言える。興味深いことに 299 K において 266 mJ/cm² pulse の照射よりは融解せず、明らかな threshold を有する光誘起現象であることを示した。この光融解は熱的融解が生じる 368 K までの幅広い領域で生じることも確かめ、実験温度により光量に閾値が存在すること、融解から自発的に結晶化が起き、その結晶化速度が実験温度に依存することも見いだした。本研究では、本光融解・結晶化過程の機構を探索すべく 3 K における照射実験も行った。3 K において測定された薄膜の吸収スペクトルは、*ls*-[Co^{III}]に特徴的な IVCT 吸収帯を 2500 nm 付近に示し、10, 50, 100, 159, 186, 213, 266, 及び 372 mJ/cm² pulse の逐次照射による IVCT 吸収帯の減衰がみられ、光による *hs*-[Co^{II}]の生成が確認された。興味深いことに、この光誘起 VT は 186 mJ/cm² pulse に閾値を有し、光による *hs*-[Co^{II}]の発生が証明された。この光発生した *hs*-[Co^{II}]は 13 時間後も維持されていた。更にこの光発生 *hs*-[Co^{II}]は続く 3 K からの加熱によっても容易に緩和せず、250 K 付近までその安定性を示した。これは過去の例を大幅に凌駕する熱安定性であり、光による励起種のトラップに成功したといえる。

5. 主な発表論文等

（研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線）

[雑誌論文] (計 12 件)

- ① Coordination Site-dependent Cation Binding and Multi-responsible Redox Properties of Janus-head Metalloligand, [Mo^V(1,2-mercapto phenolato)₃], Takeshi Matsumoto, Masanori Wakizaka, Hirokazu Yano, Atsushi Kobayashi, Ho-Chol Chang, Masako Kato, Dalton. Trans, 2012, 印刷中 (DOI: 10.1039/C2DT30178D)、査読有
- ② Systematic Structural Control of Multichromic Platinum(II)-Diimine Complexes Ranging

- from Ionic Solid to Coordination Polymer□, Atsushi Kobayashi, Hirofumi Hara, Tsubasa Yonemura, Ho-Chol Chang, Masako Kato, Dalton Trans. 2012, 41, 1878-1888、査読有
- ③ Vapor-adsorption and Chromic Behaviors of Luminescent Coordination Polymers Composed of a Pt(II)-diimine Metalloligand and Alkaline-earth Metal Ions, Hirofumi Hara, Atsushi Kobayashi, Shin-ichiro Noro, Ho-Chol Chang, Masako Kato□□, Dalton Trans. 2011, 40, 8012-8018、査読有
- ④ ON-OFF Switching of the Solvatochromic Behavior of a Copper(II)-Hydrazone Complex Induced by Protonation/Deprotonation□, Mee Chang, Atsushi Kobayashi, Ho-Chol Chang, Kiyohiko Nakajima, Masako Kato□, Chem. Lett. 2011, 40, 1335-1337、査読有
- ⑤ Dimensionality Control of Vapochromic Hydrogen-Bonded Proton-Transfer Assemblies Composed of Bis(hydrazone)iron(II) Complex, Mee Chang, Atsushi Kobayashi, Kiyohiko Nakajima, Ho-Chol Chang, Masako Kato, Inorg. Chem., 2011, 50, 8308-8317、査読有
- ⑥ Chromic Behaviors of Hexagonal Columnar Liquid Crystalline Platinum Complexes with Catecholato, 2-Thiophenolato, and Benzenedithiolato, Ho-Chol Chang, Kazuki Komasa, Keisuke Kishida, Tomoki Shiozaki, Takashi Ohmori, Takeshi Matsumoto, Atsushi Kobayashi, Masako Kato, Susumu Kitagawa Inorg. Chem., 2011, 50, 4279-4288、査読有
- ⑦ Synthesis, Structure and Photophysical Properties of a Flavin-Based Platinum(II) Complex, Atsushi Kobayashi, Korin Ohbayashi, Rie Aoki, Ho-Chol Chang, Masako Kato, Dalton Trans., 2011, 40, 3484-3489、査読有
- ⑧ Ln-Co Based Rock-Salt Type Porous Coordination Polymers: Vapor Response Controlled by Changing the Lanthanide Ion, Atsushi Kobayashi, Yui Suzuki, Tadashi Ohba, Shin-ichiro Noro, Ho-Chol Chang, Masako Kato, Inorg. Chem., 2011, 50, 2061-2063、査読有
- ⑨ Metal-dependent and Redox-selective Coordination Behaviors of Metalloligand $[\text{Mo}^{\text{V}}(1,2\text{-benzenedithiolato})_3]^-$ with $\text{Cu}^{\text{I}}/\text{Ag}^{\text{I}}$ ions, Takeshi Matsumoto, Ho-Chol Chang, Atsushi Kobayashi, Kohei Uosaki, Masako Kato, Inorg. Chem., 2011, 50, 2859-2869、査読有
- ⑩ Structures and Luminescence Properties of Cyclometalated Dinuclear Platinum(II) Complexes Bridged by Pyridinethiolat, Rie Aoki, Atsushi Kobayashi, Ho-Chol Chang, Masako Kato, Bull. Chem. Soc. Jpn., 2011, 84, 218-225、査読有
- ⑪ Acid-Base Behavior of Substituted Hydrazone Complexes Controlled by the Coordination Geometry, Mee Chang, Hiroyuki Horiki, Kiyohiko Nakajima, Atsushi Kobayashi, Ho-Chol Chang, Masako Kato, Bull. Chem. Soc. Jpn., 2010, 83, 905-910、査読有
- ⑫ Modulable Cooperativity in a Valence Tautomeric Complex Functionalized with Branched Alkyl Chains, Daisuke Kiriya, Kohei Nakamura, Susumu Kitagawa, Ho-Chol Chang, Chem. Commun., 2010, 46, 3729-3731、査読有
- [学会発表] (計 10 件)
- ① Ho-Chol Chang, The 5th GCOE International Symposium, Catalysis as the Basis for the Innovation in Materials Science, Green & Sustainable Chemistry for Next Generation, 2012, Feb. 20-21, Hokkaido University, Sapporo, Japan, Bistable metal complexes with self-oscillating properties
- ② 張 浩徹、光応答性分子による機能性材料および界面構築に関する講演会, 2011 年 12 月 21 日、山形大学, 外場誘起電子移動による分子とマクロ相の動的変換
- ③ 張 浩徹、錯体化学若手の会夏の学校, 2011 年 7 月 31 日-8 月 2 日、いこいの村(金沢市), ノンイノセントな錯体化学
- ④ Ho-Chol Chang, France-Japan Coordination Chemistry Symposium 2011, June 28-July 2, 2011, Rennes, France, Synchronicity in Molecular and Macroscopic Bistability
- ⑤ Ho-Chol Chang, 分子研研究会「金属錯体の機能化の現状と将来展望」, January 8, 2011, IMS, Okazaki, Japan, Synchronic transformation of molecular states and macroscopic phases
- ⑥ Ho-Chol Chang, 11th Eurasia Conference on Chemical Sciences, October 6-10, 2010, Dead Sea, Jordan, Synchronicity in Valence Tautomeric Bistability and Macroscopic Phase Transitions
- ⑦ Ho-Chol Chang, PACIFICHEM 2010, December 15-20, Hawaii, USA, Synchronicity in Molecular and Macroscopic Bistability
- ⑧ Ho-Chol Chang, 8th China-Japan Joint Symposium on Metal Cluster Compounds, August 10-14, 2010, Xi'an, China, Synchronicity in Valence Tautomeric Bistability and Macroscopic Phase Transitions
- ⑨ Ho-Chol Chang, The 1st International Symposium on Advanced Soft Materials, November 25-26, 2010, Kumamoto Univ., Japan, Synchronicity in Molecular and Macroscopic Bistability
- ⑩ Ho-Chol Chang, Mini-symposium on

Metallomesogens, October 8, 2010, Ueda,
Japan, Redox-active Metallomesogens

〔図書〕（計 0 件）

〔産業財産権〕

○出願状況（計 0 件）

○取得状況（計 0 件）

〔その他〕

該当なし

6. 研究組織

(1) 研究代表者

張 浩徹 (CHANG HO-CHOL)

北海道大学・大学院理学研究院・准教授

研究者番号：60335198

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし