

令和 6 年 6 月 5 日現在

機関番号：13801

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2022～2023

課題番号：22K19058

研究課題名（和文）リフォーメーションを示すメカノ変形分子結晶の開発

研究課題名（英文）Development of Mechano-Responsive Molecular Crystals Showing a Reformation

研究代表者

関 朋宏（Tomohiro, Seki）

静岡大学・理学部・准教授

研究者番号：50638187

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 5,000,000円

研究成果の概要（和文）：金錯体からなる分子結晶に関して、熱相転移に伴う結晶系状の変形に成功し、各種構造解析熱分析の結果、結晶系状と結晶構造に明確な相関があることを明らかにした。この錯体の結晶は、室温から冷却もしくは加熱することで、結晶末端の角度がそれぞれ小さくまたは大きく変形することがわかった。熱分析より、結晶系状の変化は熱相転移によって起こっていることがわかった。各相のX線構造解析を行った結果、結晶末端の角度の違いは分子の積層構造における隣接分子とのずれ（オフセット）の角度と一致することがわかった。この他にも、応力による結晶形状の変形にも成功し、X線構造よりその起源を明らかにしている。

研究成果の学術的意義や社会的意義

変形可能な分子結晶の研究が近年盛んに行われている。結晶の特徴として、単結晶X線構造解析によって、結晶変形の前後の分子配列を高精度に決定でき、メカニズムの解明につなげられる点が挙げられる。これは、より一般的に普及している変形可能な材料である高分子や金属などに比べ、大きな利点である。加えて、我々が発見した分子結晶は結晶形状の変化を伴う熱相転移が発光色の変化も同時に誘起することがわかっている。発光特性の変化を伴い、厳密な構造解析が可能な可変形分子結晶の例はまだ少ないため、得られた知見を生かした分子デザイン指針の確立につながる可能性がある。

研究成果の概要（英文）：Crystalline samples of a gold complex shows deformation upon thermal phase transitions. XRD and thermal analyses indicate the clear relationship between its crystal structure and the angle of macroscopic crystal shapes. This complex also shows crystal deformation upon applying mechanical stimulation. The origin of mechano-deformation was also unveiled through thermal and XRD analyses.

研究分野：機能性分子結晶

キーワード：相転移 分子結晶 刺激応答性

様式 C - 19、F - 19 - 1 (共通)

1. 研究開始当初の背景

一般に分子結晶はもろく、外力に対して脆弱であると考えられてきた。一方近年、温度変化や光照射、機械的応力がきっかけとなり、分子結晶の形状が変形することが報告されている。分子結晶は元来、異方的かつ稠密なパッキングに由来した特異な光学特性や電子物性を示すことが知られている。これらの機能を念頭に、分子結晶が機能性のフレキシブルな材料としての応用に期待が高まっている。このような背景のもと、分子結晶の変形という現象が、材料の最も普遍的な物性でありながら、分子結晶の新しい側面として研究されるようになってきた。ごく近年、我々もある金属錯体分子群からなる結晶が、多様な外部刺激に対して変形を示すことを明らかにしている。

2. 研究の目的

本研究では、多様な金属錯体から分子結晶を作成し、外部刺激に応答した結晶の変形を導くことを目指す。結晶形状の変化の前後において、結晶構造や光学特性を評価し、結晶の変形の起源や変形に伴う各種結晶の物性や機能との相関を明らかにする。また、複数の外部刺激に応答して、互いに異なる変形挙動を示す分子結晶の開発を試みることを目指す。さらに新たな金属を含む金属錯体や有機分子など、対象とする分子系を拡大することを目指す。これまでに金錯体の結晶に関して、結晶の変形や屈曲を実現してきたが、金以外の金属錯体や有機分子からも結晶変形を実現する。変形に必要な結晶構造の特徴を、より幅広い分子系から明らかにし、広く適用可能な、分子変形を示す分子のデザインの要素を提案する。

3. 研究の方法

金錯体やその他の金属錯体、有機分子を種々合成し、それぞれの刺激応答特性や結晶の変形挙動を評価した。機械的刺激や光照射の印加によって、結晶形状の変形や屈曲などの各種応答を示す場合には、形状が変化する前後の結晶構造やモノマー単位の配座の変化を X 線構造解析や熱量分析・分光測定によって評価した。また、単結晶構造をもとにした量子化学計算も組み合わせ、結晶構造ごとの分子間相互作用による電子状態の変化についても考察した。得られた各種物性と変形挙動を関連付け、変形特性のメカニズムを調査した。

4. 研究成果

我々は最近、ある金錯体の分子結晶が温度相転移に伴う結晶形状の変形及び応力変形を示すことを明らかにした。この金錯体の結晶は、室温において $P2_1/c$ の空間群に属していることを単結晶 X 線構造解析により明らかにした。この金錯体の金イオンと結合する芳香環と環状カルベン配位子は、ほぼ共平面の関係にあり(二面角: 4.1°)、分子は平面配座を形成していた。この平面分子が、長軸方向に沿って約 59° ずれて互いに積層したカラム構造を形成していた。興味深いことに、マクロな分子のモルフォロジーに着目すると、もっとも大きな結晶面が、比較的きれいな平行四辺形であり、隣り合う二辺のなす角度が 59° であることがわかった。これは、ミクロな結晶の積層のずれの角度と一致する。一方、 -150°C まで冷却すると結晶の形状が可逆的に変形することがわかった。結晶末端の角度は 73° に変化した。この低温条件で X 線構造解析を行うと、空間群は変わらず $P2_1/c$ であるが結晶構造は明確に変化していることがわかった。長軸に沿ってずれた積層構造は維持しているものの、積層のずれは 73° に変化していた。すなわち、室温と同様に、低温でも積層のずれの角度とマクロな結晶の末端角度が一致することがわかった。一方 90°C まで加熱した場合にも結晶形状が変形し、結晶のもっとも大きな結晶面が平行四辺形から長方形へと変化した(末端角度 90°)。 90°C において行った X 線構造解析より、分子長軸方向にずれのない積層構造を形成していることが明らかとなった(空間群は $Pnma$)。以上のことから、マクロな結晶形状の変化が起こる分子配列レベルの起源が、相転移に伴う結晶構造の分子積層のずれと一致することを明確に明らかにすることができた^[1]。この他にも、応力によっても結晶の形状が変形することと、その変形の起源を X 線構造解析によっても明らかにしている。この類縁体化合物に関して、応力誘起の結晶変形が 200% を超えるような大規模変形も実現しており、論文発表の準備を進めている。

また、新規白金錯体に関しても研究を進め、未発表ながら応力による結晶変形を示す傾向のある分子群を明らかにすることができている。この成果については、現在論文としてまとめている。この試みの過程で、発性光メカノクロミズムを示す白金錯体群を開発することに成功し、論文としても報告している^[2]。

金属錯体以外にも、純粋な有機化合物からなる結晶に対して、応力形状変形や関連する刺激応答性の発現を意図し、研究を進めた。一部の有機分子に関して、応力変形や固体発光を実現することができ、既存の変形する分子結晶に特徴的な結晶構造を形成していることを、単結晶構造解析によって明らかにしている。また、この研究過程で単純な置換基を有する π 共役系分子のクロミック発光特性に関して明らかにし、報告している^[3]。

参考文献

- [1] C. Feng, **T. Seki**, S. Sakamoto, T. Sasaki, S. Takamizawa, H. Ito
“Mechanical Deformation and Multiple Thermal Restoration of Organic Crystals: Reversible Multi-Stage Shape-Changing Effect with Luminescence-Color Changes”
Chem. Sci. **2022**, *13*, 9544–9551.
DOI: 10.1039/D2SC03414J.
- [2] **T. Seki**, D. Korenaga
“Functional Molecular Crystals from the Arylation of a Halogenoplatinum Complex: Stimuli-Responsiveness, Comproportionation, and π -Bridged Dimerization”
Chem. Eur. J. **2023**, *29*, e202302333.
DOI: 10.1002/chem.202302333.
- [3] **T. Seki**, K. Hattori
“Mechanochromic Aromatic Hydrocarbons That Bear One Simple Substituent”
RSC Adv. **2024**, *14*, 7258–7262.
DOI: 10.1039/d3ra08519h.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 4件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Feng Chi, Seki Tomohiro, Sakamoto Shunichi, Sasaki Toshiyuki, Takamizawa Satoshi, Ito Hajime	4. 巻 13
2. 論文標題 Mechanical deformation and multiple thermal restoration of organic crystals: reversible multi-stage shape-changing effect with luminescence-color changes	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Chemical Science	6. 最初と最後の頁 9544 ~ 9551
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D2SC03414J	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Zhao Yongjin, Nakae Toyotaka, Takeya Satoshi, Hattori Mineyuki, Saito Daisuke, Kato Masako, Ohmasa Yoshinori, Sato Shun, Yamamuro Osamu, Galica Tomasz, Nishibori Eiji, Kobayashi Shiori, Seki Tomohiro, Yamada Teppei, Yamanoi Yoshinori	4. 巻 29
2. 論文標題 Reversible Transition between Discrete and 1D Infinite Architectures: A Temperature Responsive Cu(I) Complex with a Flexible Disilane Bridged Bis(pyridine) Ligand	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Chemistry A European Journal	6. 最初と最後の頁 e202204002
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/chem.202204002	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 Seki Tomohiro, Korenaga Daiki	4. 巻 29
2. 論文標題 Functional Molecular Crystals from the Arylation of a Halogenoplatinum Complex: Stimuli Responsiveness, Comproportionation, and Bridged Dimerization	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Chemistry A European Journal	6. 最初と最後の頁 e202302333
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/chem.202302333	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 Seki Tomohiro, Hattori Kota	4. 巻 14
2. 論文標題 Mechanochromic aromatic hydrocarbons that bear one simple substituent	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 RSC Advances	6. 最初と最後の頁 7258 ~ 7262
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d3ra08519h	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

〔学会発表〕 計3件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 関 朋宏
2. 発表標題 刺激応答性の分子結晶の開発
3. 学会等名 第1回「世界を変える分子の創出」シンポジウム
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 関 朋宏
2. 発表標題 静岡大学で行う分子集合体化学
3. 学会等名 分子集合体化学研究発表会（招待講演）
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 関 朋宏
2. 発表標題 種々の応答性を示す分子結晶の開発と応答原理の解明
3. 学会等名 バイオオプティクス研究会
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

研究室HP https://seki lab.researcherinfo.net/
--

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
研究 分 担 者	佐々木 郁雄 (Sasaki Ikuo) (10771040)	青山学院大学・理工学部・助教 (32601)	

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