

令和元年5月15日現在

機関番号：10101

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2016～2018

課題番号：16H06034

研究課題名(和文)革新的な付加価値を持った発光性メカノクロミック材料の開発

研究課題名(英文) Development of Luminescent Mechanochromic Materials Exhibiting Novel Functionality

研究代表者

関 朋宏 (Seki, Tomohiro)

北海道大学・工学研究院・助教

研究者番号：50638187

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 19,800,000円

研究成果の概要(和文)：単一の分子に着目した場合に、その分子がラセミ体であるかS体であるかによって、メカノクロミズム特性が異なることを初めて示すことができた。これにより、メカノクロミック材料を始めとした各種刺激応答性材料の設計指針を提示することができた。また、温度敏感型のメカノクロミズム特性を発見しロジックゲートへの応用に道が開けた。その他にも数多くの前例のないメカノクロミック特性を発見し、リーディングジャーナルにその成果を発表した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究の目的は、従来とは異なる付加価値のある機能をもつメカノクロミック材料を体系的に開発することである。現状多くのメカノクロミック分子の報告においては、発光色が切り替わることのみを報告している場合が多く。本研究では、これまでに報告されていない特徴を有するメカノクロミック分子の開発を試みる。これを達成することで、適用が可能となる応用も拡大されると期待でき、この分野の発展に寄与できると考えられる。

研究成果の概要(英文)：We found that racemic and S-form of binaphthyl gold isocyanide complexes shows different luminescent mechanochromic properties. This is the first examples of the same compounds with the present/absent of enantiomeric purity shows different stimuli-responsivity, suggesting the new design principle. We also found that temperature-dependent mechanochromism which have chance to some logic gate applications. We also found various unprecedented mechanochromic properties which are reported in leading Journals, such as JACS and Chem. Sci.

研究分野：機能性材料科学

キーワード：発光 錯体 相転移 刺激応答性 結晶 クロミズム

## 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、発光性メカノクロミズムの研究が活発である。発光性メカノクロミズムとは、こする、つぶす、圧迫するなど機械的刺激の印加によって固体及び液晶材料の発光色が変化する現象である。単一の化合物が複数の発光特性を示し、これを容易に切り替えられるため、センサーや切り替え材料への応用が期待される。2005年ごろから、メカノクロミズムの報告がなされ、近年では年間100を超える報告数を数え、成長の著しい研究分野であるといえる。一方では、新たなメカノクロミズムを示す分子の発見のみを報告し、具体的なメカノクロミズム特性に関してはその他の系とあまり変わらないという研究報告も増えており、オリジナリティのある付加価値を持ったメカノクロミズム特性の開発が望まれている。

### 2. 研究の目的

本研究の目的は、従来とは異なる付加価値のある機能をもつメカノクロミック材料を体系的に開発することである。現状多くのメカノクロミック分子の報告においては、発光色が切り替わることをのみを報告している場合が多い。本研究では、これまでに報告されていない特徴を有するメカノクロミック分子の開発を試みる。

### 3. 研究の方法

我々のこれまでの研究によって、芳香族金イソシアニド錯体の誘導体の多くが、顕著な刺激応答特性、発光性メカノクロミズムを示すことを見出している。本研究では、芳香族金イソシアニド錯体を基本骨格と定め、種々の誘導体を合成し、それぞれの刺激応答特性を評価する。機械的刺激などの外部刺激に印加によって、発光特性が変化する場合には、発光色変化する前後の分子配列や配座の変化をX線構造解析や熱量分析によって評価する。更には、X線構造をもとにした量子化学計算も行い、分子間相互作用による電子状態の変化に関して考察する。単一の外部刺激だけでなく、複数の外部刺激を印加した際の応答性も評価した。

### 4. 研究成果

当該研究期間において、ピナフチル骨格を有する金錯体が、ピナフチル部位の軸不斉に関しラセミ体か否かによって、メカノクロミズム特性が異なることを見出した。ラセミ体のピナフチル金錯体の結晶は、黄緑色発光を示し発光極大波長は、546 nmであった。ここに機械的刺激を与える発光色が橙色に変化し、発光極大波長が664 nmに変化した(シフト幅: 116 nm)。一方のS体のピナフチル金錯体の結晶は、緑色発光を示す。発光スペクトルを測定するとブロードなスペクトルを示し、発光極大波長は、517 nmであった。すなわち、ラセミ体と全く同じ構造を持つS体の金錯体は、互いに異なる発光色を示すことがわかった。さらに、S体のピナフチル金錯体の結晶に機械的刺激を印加すると発光色が橙色に変化した。発光極大波長は、664 nmであり、すなわち機械的刺激による発光波長のシフト幅は、147 nmであった。X線構造解析を行い、ラセミ体、S体いずれも機械的刺激を与えることでアモルファス化することが明らかとなり、そのためいずれも橙色発光を示したことがわかった。更に、単結晶構造解析によって、ラセミ体とS体で結晶状態でのパッキング構造が異なることも明らかにした。単一の分子に着目した場合に、その分子がラセミ体であるかS体であるかによって、メカノクロミズム特性が異なることを示したはじめての例であり、メカノクロミック材料を始めとした各種刺激応答性材料の設計指針を提示することができた。

また、チオフェン部位を有する金イソシアニド錯体が、機械的刺激を与える際の温度によって、発光色変化の有無が決まることを明らかにした。このチオフェニル金錯体の結晶は、一般的なメカノクロミック分子を用いた実験で行われるように、室温で機械的刺激を与えた際には、発光が変化しなかった。一方、この結晶をマイナス100℃まで冷却し機械的刺激を印加すると青色(発光極大波長: 460 nm)から緑色(発光極大波長: 540 nm)へと発光変化することを見出した。機械的刺激だけでなく、温度というその他の外部因子が組み合わさることで発光が変化するメカノクロミック分子は極めて珍しいと言える。

その他にも革新的なメカノクロミック分子を複数開発することができた。赤外発光性のメカノクロミック分子や、反転中心の有無が切り替わるメカノクロミック分子、単結晶間相転移に基づくメカノクロミック分子、固体内のある置換基の運動と発光特性がリンクする機能材料などを発見した。これらの成果は複数のトップジャーナルに報告することができており、当該期間に得られた成果を如実に表している。

### 5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計36件)( **全て査読有** )

1. M. Jin, T. Sumitani, H. Sato, **T. Seki**, H. Ito  
“Mechanical-Stimulation-Triggered and Solvent-Vapor-Induced Reverse Single-Crystal-to-Single-Crystal Phase Transitions with Alterations of the Luminescence Color”  
*J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 2875–2879.
2. **T. Seki**, K. Kobayashi, T. Mashimo, H. Ito  
“A Gold Isocyanide Complex with a Pendant Carboxy Group: Orthogonal Molecular Arrangements and Hypsochromically Shifted Luminescent Mechanochromism”

- Chem. Commun.* **2018**, *54*, 11136–11139.
3. **T. Seki**, K. Ida, H. Ito  
“A meta-Diisocyanide Benzene-Based Aryl Gold Isocyanide Complex Exhibiting Multiple Solid-State Molecular Arrangements and Luminescent Mechanochromism”  
*Mater. Chem. Front.* **2018**, *2*, 1195–1200.
  4. T. Kobayashi, Y. Kitamoto, Y. Hirai, T. Kajitani, **T. Seki**, S. Yagai  
“Light-Regulated Crystal Growth of  $\pi$ -Conjugated Luminophores in an Azobenzene Matrix”  
*Commun. Chem.* **2018**, *1*, 58.
  5. **T. Seki**, N. Tokodai, S. Omagari, T. Nakanishi, Y. Hasegawa, T. Iwasa, T. Taketsugu, H. Ito  
“Luminescent Mechanochromic 9-Anthryl Gold(I) Isocyanide Complex with an Emission Maximum at 900 nm after Mechanical Stimulation”  
*J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 6514–6517.
  6. M. Jin, **T. Seki**, H. Ito  
“Mechano-Responsive Luminescence via Crystal-to-Crystal Phase Transitions between Chiral and Non-Chiral Space Groups”  
*J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 7452–7455.
  7. M. Jin, T. S. Chung, **T. Seki**, H. Ito, M. A. Garcia-Garibay  
“Phosphorescence Control Mediated by Molecular Rotation and Auophilic Interactions in Amphidynamic Crystals of 1,4-bis[tri-(*p*-fluorophenyl)phosphane-gold(I)-ethynyl]benzene”  
*J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 18115–18121.
  8. **T. Seki**, K. Kobayashi, H. Ito  
“Low-Temperature-Selective Luminescent Mechanochromism of a Thienyl Gold Isocyanide Complex”  
*Chem. Commun.* **2017**, *53*, 6700–6703. “Back Cover Art”に選出
  9. **T. Seki**, K. Kashiya, S. Yagai, H. Ito  
“Tuning the Lifetime of Transient Phases of Mechanochromic Gold Isocyanide Complexes through Functionalization of the Terminal Moieties of Flexible Side Chains”  
*Chem. Lett.* **2017**, *46*, 1415–1418.
  10. **T. Seki**, Y. Takamatsu, H. Ito  
“A Screening Approach for the Discovery of Mechanochromic Gold(I) Isocyanide Complexes with Crystal-to-Crystal Phase Transitions”  
*J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 6252–6260. “JACS Spotlights”及び“ACS Editor’s Choice”に選出
  11. **T. Seki**, K. Sakurada, M. Muromoto, S. Seki, H. Ito  
“Detailed Investigation of the Structural, Thermal, and Electronic Properties of Gold Isocyanide Complexes with Mechano-Triggered Single Crystal to Single Crystal Phase Transitions”  
*Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 1968–1978. “Frontispiece”及び“Hot Paper”に選出
  12. **T. Seki**, H. Ito  
“Molecular-Level Understanding of Structure Changes of Organic Crystals Induced by Macroscopic Mechanical Stimulation”  
*Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 4322–4329. “Review”論文
  13. **T. Seki**, M. Jin, H. Ito  
“Introduction of a Biphenyl Moiety for a Solvent Responsive Aryl Gold(I) Isocyanide Complex with Mechanical Reactivation”  
*Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 12309–12320.
  14. S. Yagai, **T. Seki**, H. Aonuma, K. Kawaguchi, T. Karatsu, T. Okura, A. Sakon, H. Uekusa, H. Ito  
“Mechanochromic Luminescence Based on Crystal-to-Crystal Transformation Mediated by a Transient Amorphous State”  
*Chem. Mater.* **2016**, *28*, 234–241.
  15. M. Jin, **T. Seki**, H. Ito  
“Luminescent Mechanochromism of a Chiral Complex: Distinct Crystal Structure and Color Changes of Racemic and Homochiral Gold(I) Isocyanide Complexes with a Binaphthyl Moiety”  
*Chem. Commun.* **2016**, *52*, 8083–8086. “Back Cover Art”に選出
  16. K. Sakurada, **T. Seki**, H. Ito  
“Mechanical Path to a Photogenerated Structure: Ball Milling-Induced Phase Transition of a Gold(I) Complex”  
*CrystEngComm* **2016**, *18*, 7217–7220.

[学会発表](計 30 件)

1. 【Invited Lecture】Tomohiro Seki  
“Reversible phase transition between single crystals of luminescent gold complex”  
15th International Conference of the Asian Crystallographic Association (AsCA 2018)  
口頭発表、Auckland University (ニュージーランド) 2018年12月3日

2. **【招待講演】関 朋宏**  
**“発光色変化や機械的応答を示す外部刺激応答性金錯体”**  
 若手研究者のための有機合成化学札幌セミナー  
 口頭発表、北海道大学、2018年11月8日。
3. **【Invited Lecture】Tomohiro Seki**  
**“Gold Complexes Exhibiting Luminescent Mechanochromism”**  
 3rd International Caparica Conference on Chromogenic and Emissive Materials (IC3EM 2018)  
 口頭発表、Aldeia dos Capuchos Golf & SPA (リスボン、ポルトガル)、2018年9月5日
4. **【招待講演】関 朋宏**  
**“芳香族金イソシアニド錯体の外部刺激応答特性”**  
 2018年度北海道高分子若手研究会  
 口頭発表、定山溪グランドホテル、2018年8月25日。
5. Tomohiro Seki, Jin Mingoo, Toshiki Sumitani, Hajime Ito  
**“Reversible Single-Crystal-to-Single-Crystal Phase Transformations with Emission Color Changes Initiated by Mechanical Stimulation and Solvent Vapor”**  
 the 43rd International Conference on Coordination Chemistry  
 口頭発表、仙台国際センター、2018年7月31日。
6. **【招待講演】関 朋宏**  
**“発光性金錯体の可逆的単結晶-単結晶相転移：機械的刺激と溶媒蒸気による誘起”**  
 新学術領域研究「ソフトクリスタル」第2回若手会「ソフトクリスタル・インキュベーションミーティング」(S-01)  
 口頭発表、北海道大学、2018年5月24日。
7. **【Invited Lecture】Tomohiro Seki**  
**“Luminescent Mechanochromic Gold Complex Exhibiting Phase Transition between Crystalline Phases”**  
 233rd ECS Meeting (B07-942)  
 口頭発表、Washington State Convention Center (シアトル)、2018年5月16日。
8. **【Invited Lecture】Tomohiro Seki**  
**“Infrared-Emissive Luminescent Mechanochromism of Anthryl Gold Isocyanide Complex”**  
 International Congress on Pure & Applied Chemistry (ICPAC) 2018 (PCC 37)  
 口頭発表、Sokhalay Angkor Resort & Spa, Siem Reap, Cambodia、2018年3月10日
9. Tomohiro Seki  
**“Luminescent Mechanochromism of Gold Isocyanide Exhibiting Various Emission Colors”**  
 $\pi$ -Figuration German-Japanese Workshop Heidelberg  
 口頭発表、University of Heidelberg、2017年11月13日。
10. **【招待講演】関 朋宏**  
**“発光性メカノクロミズムと各種刺激応答性を示す金錯体の研究”**  
 第58回 造形コロキウム  
 口頭発表、千葉大学、2017年5月25日。
11. **【Invited Lecture】Tomohiro Seki**  
**“Development of an Organic Crystalline Material with Desired Functionality: Screening Approach”**  
 日本化学会第97春季年会 アジア国際シンポジウム有機結晶部門(2C5-39)  
 口頭発表、慶応大学(東京)、2017年3月17日。
12. **【招待講演】関 朋宏**  
**“光照射や機械的刺激に対し特異な応答を示す発光性金錯体の開発”**  
 2016年度 第2回 有機金属若手研究者の会(-)  
 口頭発表、東京理科大学、2017年3月15日。
13. **【受賞講演】関 朋宏**  
**“特異な刺激応答性を示す固体発光材料の開発手法”**  
 日本化学会北海道支部奨励賞受賞講演  
 口頭発表、北海道大学(北海道)、2017年1月18日。
14. **【招待講演】関 朋宏**  
**“目的の機能を示す有機固体材料を開発するための方法論の提案”**  
 若手研究者のための機能性材料シンポジウム  
 口頭発表、山形大学、2016年12月8日。
15. **【Invited Lecture】Tomohiro Seki**, Hajime Ito  
**“A Novel Method for the Construction of Mechanochromic Compounds with Desired Functionality: Screening Approach”**  
 14th International Conference of the Asian Crystallographic Association (AsCA 2016)  
 (MS5.IN02)  
 口頭発表、Hanoi University of Science and Technology (Vietnam)、2016年12月5日。
16. Tomohiro Seki, Hajime Ito

**“A Screening Approach to Develop Mechanochromic Gold Isocyanide Complex Exhibiting Crystal-to-Crystal Phase Transition”**

AsiaNANO 2016 ( 2MATo5 )

口頭発表、札幌コンベンションセンター (北海道)、2016年10月12日。

17. **【招待講演】** 関朋宏

**“金錯体のメカノクロミズム：発光色の多様化と特異種の発見”**

第16回北大若手研究者交流会

口頭発表、北海道大学、2016年8月19日

18. **【Invited Lecture】** Tomohiro Seki

**“Mechanoresponsive Gold Complexes with Tunable Luminescent Properties”**

The International Conference on Small Science (ICSS 2016) ( B07 )

口頭発表、Grandior Prague Hotel, Prague (Czech Republic)、2016年6月27日。

〔図書〕(計 0件)

〔産業財産権〕

○出願状況(計 0件)

名称：

発明者：

権利者：

種類：

番号：

出願年：

国内外の別：

○取得状況(計 0件)

名称：

発明者：

権利者：

種類：

番号：

取得年：

国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等

## 6. 研究組織

### (1)研究分担者

研究分担者氏名：

ローマ字氏名：

所属研究機関名：

部局名：

職名：

研究者番号(8桁)：

### (2)研究協力者

研究協力者氏名：

ローマ字氏名：

※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。