

令和 2 年 7 月 9 日現在

機関番号：22701

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2017～2019

課題番号：17K19143

研究課題名（和文）超弾性金属錯体の創出

研究課題名（英文）Investigation of the single-crystal superelasticity in metal complexes

研究代表者

高見澤 聡（TAKAMIZAWA, SATOSHI）

横浜市立大学・生命ナノシステム科学研究科（八景キャンパス）・教授

研究者番号：90336587

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）：本研究では、合金等の無機材料以外では知られていなかった“超弾性”という物性を有する“金属錯体”の探査および合成を目的とし、超弾性を示すと期待される金属錯体を新規に設計・合成研究を進めた。

その結果、金属錯体配位子部に相当する低分子有機結晶、ならびに有機金属化合物等でせん断変形により超弾性または強弾性を示す単結晶を見出した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

“超弾性”とは、塑性変形した固体が自発的に形状回復する特性であり、金属材料学が扱う合金等の特性とされてきた。2014年に有機物分子の単結晶における超弾性現象を発見していたが、本研究はさらに遷移金属を中心金属として導入可能な配位化合物での超弾性特性を探索するもので、新しい力学特性である超弾性を持つ機能性錯体での材料開発に貢献できる成果である。

研究成果の概要（英文）：In the aim of exploration of superelasticity in metal-complex crystals, synthetic study on the metallic complex capable of exhibiting superelasticity under the single-crystal state. Superelasticity has not been known other than the special kind of metal alloys including Ti-Ni.

As a result, superelasticity and ferroelasticity (which is strongly related to superelasticity) were confirmed in the crystals of an organometallic compound as well as pure organic compounds analogous to ligands for metal complexes.

研究分野：錯体化学

キーワード：超弾性 金属錯体

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

“超弾性”とは、塑性変形した固体が自発的に形状回復する特性であり、金属材料学が扱う合金の特性とされてきた (A. Olander, J. Am. Chem. Soc. 1932)が、これまでに代表者は様々な有機物結晶の応力負荷による変形挙動および結晶相転移現象を探索した結果、テレフタルアミドを始めとする幅広い種類の有機物結晶において超弾性(有機超弾性)を見出していた(Angew. Chem. Int. Ed. 2014, Angew. Chem. Int. Ed. 2014, Chem. Sci. 2016)。これにより、超弾性が合金に限らず、様々な物質で発現する一般性の高い現象である可能性が出てきた。また、加熱による超弾性発現に基づく形状回復性である形状記憶効果(いわゆる「形状記憶合金」で見られる現象)が有機物結晶でも発現するのにも明らかにしていた (Chem. Sci. 2016)。そこで、無機物(金属)と有機物から成る金属錯体においても超弾性現象が発現すると着想し、一次元鎖状構造を有する配位高分子単結晶で、金属錯体結晶における初めての超弾性発現の例を示すところまで至っていた (Nature Commun. 2015)。本配位高分子結晶は多孔性であり、力学的刺激による能動的な固体構造変化性として超弾性を用いてガス分離特性を操作する手法の作動実証にも成功しており、これは固体機能と超弾性をカップルさせる機能化の例と言えよう。

金属錯体では、金属イオンと配位子である有機分子種の組み合わせによって、多彩な性質や固体構造を有する誘導体を分子設計に基づいて合成できるため、有機化合物と比較してより高度に物質拡張を行える利点が出てくるものと期待できた。金属錯体における超弾性の探査・合成を行う本研究によって様々な種類の超弾性体を効率的に得られる可能性に注視し、本研究を着想するに至った。

2. 研究の目的

本研究では、合金以外では知られていなかった“超弾性”という物性を有する“金属錯体”を探査・合成するものであった。また、超弾性変態における可逆的結晶構造変化を利用して、金属錯体の固体物性を制御する手法の開発にもつながるものであった。

超弾性を示す金属錯体(“超弾性金属錯体”)の探査および合成を目指し、構造次元性、多孔性/非多孔性、金属種等に関して、多様な金属錯体での超弾性発現を可能とする物質設計手法の開発指針の獲得を期待して研究を行った。金属錯体は、金属イオンと有機配位子から構成される錯塩構造をもち、金属錯体特有の吸光・発光、電気、磁気等の固体物性を示しうるものであり、マクロの力学的刺激により能動的かつ可逆的に物性遷移が行える新しい物性変調性への開拓につながる基礎的な成果の獲得も目指した。

3. 研究の方法

超弾性の確認および分子設計指針の絞り込みを行った。合成研究を推進するにあたり、以下の三段階の手順を設定した。

- (1) 合成方法・結晶構造が既知の金属錯体について超弾性挙動の有無の調査
- (2) 超弾性発現に必要な分子構造を、結晶変形・結晶構造変化等の絞り込み
- (3) (2)に基づいて超弾性を示すと期待される金属錯体を新規に設計・合成

また、超弾性探査は以下の5段階で行った。

良質かつ適当な大きさ(数百マイクロメートル角~数ミリメートル角)の単結晶育成
室温および加熱/冷却条件における結晶変態挙動の顕微鏡下観察
DSC測定による温度誘起相転移の確認(形状記憶効果の可能性を確認)
応力負荷による変態後の結晶試料に対する単結晶X線構造解析
せん断試験による応力-歪み曲線の測定

さらに、超弾性と様々な固体物性の融合の観点から、電気伝導性、誘電性、磁性、吸光・発光性等の超弾性変形による変調性の探索も検討を行った。超弾性変態では、マクロの結晶形状の変化とミクロの結晶構造の変化が連動して生じるため、応力誘起構造転移の前後で、電気伝導性、誘電性、磁性、吸光・発光性等がどのように影響を受けるかについても調べた。

4. 研究成果

金属錯体配位子部に類似性の高い低分子有機単結晶での超弾性ならびに強弾性体の合成により、超弾性金属錯体設計指針に不可欠となる構造解析に基づく固体変形機構の理解を目指した。その結果、金属錯体配位子部に相当する低分子有機結晶だけでなく、有機金属化合物においても新たにせん断変形により超弾性または強弾性を示す単結晶群を見出した。いずれも、分子配向変化によって双晶変形が達成されているのが明らかになった。本成果は、超弾性変態における結晶構造変化を利用して、金属錯体の電気・磁気・光等の固体物性を制御する手法の開発や、錯体の様々な固体物性と超弾性を組み合わせた新研究の創出に結びつく基礎的な知見であり、さらには柔軟に変形可能な新規の錯体結晶の創出にも繋がる可能性もでてくると思われる。

“超弾性”は全ての固体がもつ弾性・塑性に根ざした最も普遍的な固体物性要素の一つであるため、超弾性と共に磁性・誘電性・導電性等を有する金属錯体は十分に存在しうるものと思われる。多様な固体物性を扱う既存の金属錯体研究に超弾性を取り入れた新展開を可能とするため、本研究がもたらす学術面での波及効果は非常に大きいものと考えられる。

また、超弾性は室温・常圧の穏和な環境下で発現する物理現象であるため、幅広い用途への利用可能性が将来でてくると期待でき、応用面でも意義の高い研究成果が得られたと考えられる。例えば、超弾性合金は歯列矯正ワイヤーや眼鏡フレームに使用され、形状記憶合金はカテーテルやステント等の医療器具に使用されていることを鑑みると、本研究で進展させた超弾性金属錯体結晶の化学は、柔軟に変形可能な新規の超弾性金属錯体材料にも繋がる可能性を期待させるものである。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計8件（うち査読付論文 8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 Mir Sajjad Husain, Takasaki Yuichi, Engel Emile R., Takamizawa Satoshi	4. 巻 20
2. 論文標題 Controllability of coercive stress in organoferroelasticity by the incorporation of a bulky flipping moiety in molecular crystals	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 CrystEngComm	6. 最初と最後の頁 3807 ~ 3811
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C8CE00295A	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 Mir Sajjad Husain, Takasaki Yuichi, Engel Emile R., Takamizawa Satoshi	4. 巻 8
2. 論文標題 Enhancement of dissipated energy by large bending of an organic single crystal undergoing twinning deformation	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 RSC Advances	6. 最初と最後の頁 21933 ~ 21936
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C8RA02499E	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 Engel Emile R., Takamizawa Satoshi	4. 巻 57
2. 論文標題 Versatile Ferroelastic Deformability in an Organic Single Crystal by Twinning about a Molecular Zone Axis	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Angewandte Chemie International Edition	6. 最初と最後の頁 11888 ~ 11892
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/anie.201803097	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 Takamizawa Satoshi, Takasaki Yuichi, Sasaki Toshiyuki, Ozaki Noriaki	4. 巻 9
2. 論文標題 Superplasticity in an organic crystal	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Nature Communications	6. 最初と最後の頁 3984
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41467-018-06431-7	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 Takamizawa Satoshi, Takasaki Yuichi	4. 巻 19
2. 論文標題 Versatile Shape Recoverability of Odd-Numbered Saturated Long-Chain Fatty Acid Crystals	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Crystal Growth & Design	6. 最初と最後の頁 1912 ~ 1920
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.cgd.8b01890	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 S. H. Mir, Y. Takasaki, E. R. Engel, S. Takamizawa*	4. 巻 56(50)
2. 論文標題 Ferroelasticity in an organic crystal: a macroscopic and molecular level study	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Angew. Chem. Int. Ed	6. 最初と最後の頁 15882-15885
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/anie.201707749	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 E. R. Engel, Y. Takasaki, S. H. Mir, S. Takamizawa*	4. 巻 5
2. 論文標題 Twinning ferroelasticity facilitated by the partial flipping of phenyl rings in single crystals of 4,4'-dicarboxydiphenyl ether	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 R. Soc. open sci.	6. 最初と最後の頁 171146
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1098/rsos.171146	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 S. H. Mir, Y. Takasaki, S. Takamizawa*	4. 巻 20
2. 論文標題 An organoferroelasticity driven by molecular conformational change	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Phys. Chem. Chem. Phys.	6. 最初と最後の頁 4631-4635
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C7CP07206F	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7件（うち招待講演 7件 / うち国際学会 2件）

1. 発表者名 高見澤聡
2. 発表標題 有機超弾性材料の開発
3. 学会等名 KISTEC Innovation Hub 2018 in EBINA (招待講演)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 高見澤聡
2. 発表標題 有機超弾性の発見
3. 学会等名 高分子学会：第33回茨城地区「若手の会」交流会 (招待講演)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 SATOSHI TAKAMIZAWA
2. 発表標題 Organosuperelasticity: New physical element in chemistry
3. 学会等名 ICCOSS XXIII (23rd International Conference on Chemistry of the Organic Solid State (招待講演) (国際学会))
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 SATOSHI TAKAMIZAWA
2. 発表標題 Discovery of Superelasticity and Shape-memory Effect in Organic Crystals
3. 学会等名 ICOMAT 2017 (International Conference on Martensitic Transformations (招待講演) (国際学会))
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 高見澤聡
2. 発表標題 有機超弾性研究の紹介
3. 学会等名 ソフトロボット：メカニカル材料シンポジウム（招待講演）
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 高見澤聡
2. 発表標題 有機超弾性研究の発見
3. 学会等名 日本化学会 第98春季年会（招待講演）
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 高見澤聡
2. 発表標題 有機超弾性の発見と意義そして研究の現状
3. 学会等名 エポキシ樹脂技術協会特別講演会（招待講演）
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計1件

産業財産権の名称 超弾性材料およびその使用	発明者 高見澤聡, 高崎祐一	権利者 横浜市立大学, KISTEC
産業財産権の種類、番号 特許、189482	出願年 2018年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔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
---------	---------------------------	-----------------------	----