

令和 4 年 6 月 21 日現在

機関番号：13801

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2019～2021

課題番号：19H02784

研究課題名(和文) フォト・メカノ応答性を示す革新的発光性金錯体材料の開拓

研究課題名(英文) Development of Emissive Gold Complexes Exhibiting Innovative Photo- and Mechano-Responsivity

研究代表者

関 朋宏 (Seki, Tomohiro)

静岡大学・理学部・講師

研究者番号：50638187

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,500,000円

研究成果の概要(和文)：6つ金原子間相互作用を介した環状6量体構造を基盤とする結晶構造の形成に成功した。6量体は積層することで、結晶内に1次元のチャンネルを構造を有し、ここに種々のゲストを包接する。包接可能なゲストは20種類以上であり、ゲストの種類によって発光波長が異なることも明らかにした。また、ある金錯体の結晶は機械的応力に対して壊れずに変形する。屈曲ドメインが分子配列の配向が変化し、結果結晶が双晶変形することも明らかにした。更にごく最近、2種の異なる刺激に対して飛び跳ねる結晶を発見した。複数の刺激に対して、互いに異なる結晶構造の変化が起こり、これが結晶ジャンプのきっかけになるという例はこれまでにない。

研究成果の学術的意義や社会的意義

金錯体を用いた刺激応答性の分子結晶材料の開発に取り組み、数多くの未知刺激応答性を明らかにしてきた。例えば、金錯体としてこれまで未知の結晶構造モチーフの形成に成功し、金錯体が元来持つ発光特性の環境感受性との相乗により、特異なセンシング機能の付与に成功している。その他にも発光性を有する初の強弾性特性の開発やマルチ刺激応答性の機械的応答材料の開発に成功している。これまでに未知の刺激応答性を世の中に発信するという当初の目的が大いに達成されたと言える。

研究成果の概要(英文)：One gold complex formed a crystal structure based on cyclic hexamers connected via 6-fold aurophilic interactions. Because this cyclic hexamers are stacked to provide 1-D channel moiety, a variety of guest molecules (more than 20 guests) can be included. Depending on the guest molecules, photoluminescence properties can be controlled. Another gold complex produced a crystal that can be bent upon applying mechanical stress without breakage. The XRD study indicates that the resulting bent crystal is a twin single crystal. We also reported other crystals that can show salient effect by temperature change and photoirradiation. The underlying mechanism for the crystal jump is based on the behaviors of crystal structure changes different from each other.

研究分野：機能性分子材料

キーワード：相転移 発光 結晶 メカノクロミズム 金錯体

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

近年様々な刺激応答性材料の研究が盛んに行われている。中でも分子結晶からなる材料は、分子の異方性配列や高い秩序性に基づく特異な特徴を有する。光に応答し結晶が変形するフォトメカニカル効果などはその代表例の一つである。我々はこれまでに、金錯体からなる結晶が数多くの刺激応答性を示すことを明らかにしている。機械的刺激による単結晶 - 単結晶相転移や 4 色発光メカノクロミズムなど、前例のない応答性を数多く報告してきた。本研究では、これらの金錯体が特異なフォト・メカノ応答特性を高頻度で示す分子骨格であると考え、これをもとに更に多様な刺激応答性を実現することを目的として研究を行おうと考えた。

### 2. 研究の目的

これまでに多様な刺激応答性が発現することが明らかになっている金錯体分子を基本骨格とし、その誘導体を種々合成することで更に多様で未知の刺激応答性の実現を目指す。これまでに、機械的刺激に応答する材料を数多く報告してきたが、光照射や小分子の添加に伴う材料の未知な応答性の実現を目指す。また、複数の異なる外部刺激を印加することで、新たな応答性の発現が可能か調査する。また、応答性として、結晶外形の変形に関しても詳しく評価する。すでに弾性変形結晶を報告しているので、結晶変形に伴う発光変化の有無や結晶性・単結晶性の変化についても評価し、体系的な未知刺激応答性の実現を可能にする。

### 3. 研究の方法

金イソシアニド錯体や金 NHC 錯体を種々合成し、それぞれの刺激応答特性を評価した。機械的刺激の印加や光照射によって、発光特性の変化や各種応答を示す場合には、刺激印加の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・分光測定によって評価した。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ついても考察する。単一の外部刺激だけでなく、更にその他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

分子構造の単純な金錯体を結晶化すると、金原子間相互作用を介して環状 6 量化したサブユニットを持つ結晶構造を形成することを見出した。金原子間相互作用のような方向性が明確でない分子間相互作用を介して環状構造に組織化する例は比較的少ない。環内部にはゲスト分子を包接可能な細孔を有している。ハロゲン分子、長鎖アルカン、芳香族化合物、など多様なゲスト分子を包接することが可能である。ゲスト分子の種類に応じた結晶の発光特性のスイッチングも確認することができた。さらに発光性メカノクロミズムによって発光色の切りかえも可能であり、機械的刺激によってゲストの放出と結晶性の低下 (アモルファス化) が確認されている。特に、エナンチオピュアなゲストの包接により結晶が反転中心を持たなくなることも見出し、キロオプティカル材料への応用にも期待が持てる<sup>[1]</sup>。

また、屈曲可能な金錯体結晶の開発に成功した。一般に分子結晶は固くて脆いため、過度に力を加えると、結晶が損壊し破断し壊れてしまう。一方、一部の分子結晶は力を加えることで壊れることなく折れ曲がることが知られている。今回、我々は開発した N-ヘテロ環状カルベン金錯体の結晶は力を加えると変形する。一方、加えていた力を除いても変形形状を維持しているが、逆方向から力を加えると元の直線的な結晶がリカバーした。既存の変形結晶とは異なり、変形角度が約 45 度で一定であることも明らかにした。この再現性のある変形角度を示した要因を調査するため単結晶 X 線構造解析を行った。その結果、変形ドメインと非変形ドメインの結晶構造情報より、これらの界面での分子レベルの配列を実測することができ、そこから導き出されるマクロな結晶の変形角度が約 45 度になることを明らかにした。すなわち、ミクロな構造情報よりマクロな結晶の変形性が説明できることがわかった<sup>[2]</sup>。

更にごく最近、拡張共役骨格を有する金錯体が複数の刺激に対して互いに異なる分子配列の変化が誘起されサリエント効果を示すことを見出した。サリエント効果は、分子結晶がジャンプする現象であり、アクチュエーターへの応用に期待が持たれている。本研究で開発した金錯体の結晶は、紫外光を照射すると共役部位において光 2 量化反応が進行し、このときの結晶構造の変化によってサリエント効果を示したことを明らかにした。一方、結晶を冷却すると、結晶格子が収縮し、これに伴う分子配列の変化によってサリエント効果を示したことを X 線構造解析によって明らかにした。一つの分子が 2 種の異なる結晶構造の変化を示し、それぞれサリエント効果を示したという前例はない<sup>[3]</sup>。

## 参考文献

- [1] **T. Seki**, K. Ida, H. Sato, S. Aono, S. Sakaki, Hajime Ito  
“Auophilicity-Mediated Construction of Emissive Porous Molecular Crystals as Versatile Hosts for Liquid and Solid Guests”  
*Chem. Eur. J.* **2020**, *26*, 735–744.  
DOI: 10.1002/chem.201904597.
- [2] **T. Seki**, C. Feng, K. Kashiya, S. Sakamoto, Y. Takasaki, T. Sasaki, S. Takamizawa, H. Ito  
“Photoluminescent Ferroelastic Molecular Crystals”  
*Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 8839–8843.  
DOI: 10.1002/anie.201914610.
- [3] K. Kato, **T. Seki**, H. Ito  
“(9-Isocyananthracene)gold(I) Complexes Exhibiting Two Modes of Crystal Jumps by Different Structure Change Mechanisms”  
*Inorg. Chem.* **2021**, *60*, 10849–10856.  
DOI: 10.1021/acs.inorgchem.1c00881.

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計13件（うち査読付論文 13件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Omoto Kenichiro, Nakae Toyotaka, Nishio Masaki, Yamanoi Yoshinori, Kasai Hidetaka, Nishibori Eiji, Mashimo Takaki, Seki Tomohiro, Ito Hajime, Nakamura Kazuki, Kobayashi Norihisa, Nakayama Naofumi, Goto Hitoshi, Nishihara Hiroshi	4. 巻 142
2. 論文標題 Thermosaliency in Macrocyclic-Based Soft Crystals via Anisotropic Deformation of Disilanyl Architecture	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of the American Chemical Society	6. 最初と最後の頁 12651 ~ 12657
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/jacs.0c03643	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 Kato Kenta, Seki Tomohiro, Ito Hajime	4. 巻 -
2. 論文標題 (9-Isocyananthracene)gold(I) Complexes Exhibiting Two Modes of Crystal Jumps by Different Structure Change Mechanisms	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Inorganic Chemistry	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.inorgchem.1c00881	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, Hoshino Norihisa, Suzuki Yasutaka, Hayashi Shotaro	4. 巻 -
2. 論文標題 Functional flexible molecular crystals: intrinsic and mechanoresponsive properties	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 CrystEngComm	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D1CE00388G	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 Hasegawa Yasuchika, Matsui Takafumi, Kitagawa Yuichi, Nakanishi Takayuki, Seki Tomohiro, Ito Hajime, Nakasaka Yuta, Masuda Takao, Fushimi Koji	4. 巻 25
2. 論文標題 Near IR Luminescent Yb(III) Coordination Polymers Composed of Pyrene Derivatives for Thermostable Oxygen Sensors	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Chemistry A European Journal	6. 最初と最後の頁 12308 ~ 12315
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/chem.201902583	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 Shishido Ryosuke, Sasaki Ikuo, Seki Tomohiro, Ishiyama Tatsuo, Ito Hajime	4. 巻 25
2. 論文標題 Direct Dimesitylborylation of Benzofuran Derivatives by an Iridium Catalyzed C-H Activation with Silyldimesitylborane	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Chemistry A European Journal	6. 最初と最後の頁 12924 ~ 12928
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/chem.201903776	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 Jin Mingoo, Yamamoto Sho, Seki Tomohiro, Ito Hajime, Garcia Garibay Miguel A.	4. 巻 58
2. 論文標題 Anisotropic Thermal Expansion as the Source of Macroscopic and Molecular Scale Motion in Phosphorescent Amphidynamic Crystals	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Angewandte Chemie International Edition	6. 最初と最後の頁 18003 ~ 18010
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/anie.201909048	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, Ida Kentaro, Sato Hiroyasu, Aono Shinji, Sakaki Shigeyoshi, Ito Hajime	4. 巻 26
2. 論文標題 Aurophilicity Mediated Construction of Emissive Porous Molecular Crystals as Versatile Hosts for Liquid and Solid Guests	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Chemistry A European Journal	6. 最初と最後の頁 735 ~ 744
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/chem.201904597	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, Mashimo Takaki, Ito Hajime	4. 巻 49
2. 論文標題 Crystal Jumping of Simple Hydrocarbons: Cooling-induced Salient Effect of Bis-, Tri-, and Tetraphenylethene through Anisotropic Lattice Dimension Changes without Thermal Phase Transitions	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 174 ~ 177
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/cl.190768	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 Kitagawa Yuichi, Suzue Fumiya, Nakanishi Takayuki, Fushimi Koji, Seki Tomohiro, Ito Hajime, Hasegawa Yasuchika	4. 巻 3
2. 論文標題 Stacked nanocarbon photosensitizer for efficient blue light excited Eu(III) emission	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Communications Chemistry	6. 最初と最後の頁 3
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s42004-019-0251-z	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 Taguchi Jumpei, Matsuura Satsuki, Seki Tomohiro, Ito Hajime	4. 巻 26
2. 論文標題 Synthesis and Tunable Optical Properties of C,N Chelated Borate Luminophores Derived from Potassium Acyltrifluoroborates	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Chemistry A European Journal	6. 最初と最後の頁 2450 ~ 2455
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/chem.201904983	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, Toyoshima Naoki, Ito Hajime	4. 巻 49
2. 論文標題 Mixed crystal formation of two gold isocyanide complexes with various ratios for continuous tuning of photophysical properties	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Dalton Transactions	6. 最初と最後の頁 2073 ~ 2076
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D0DT00195C	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, Feng Chi, Kashiya Kentaro, Sakamoto Shunichi, Takasaki Yuichi, Sasaki Toshiyuki, Takamizawa Satoshi, Ito Hajime	4. 巻 59
2. 論文標題 Photoluminescent Ferroelastic Molecular Crystals	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Angewandte Chemie International Edition	6. 最初と最後の頁 8839 ~ 8843
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/anie.201914610	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 Aizawa Takumi, Aratsu Keisuke, Datta Sougata, Mashimo Takaki, Seki Tomohiro, Kajitani Takashi, Silly Fabien, Yagai Shiki	4. 巻 56
2. 論文標題 Hydrogen bond-directed supramolecular polymorphism leading to soft and hard molecular ordering	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Chemical Communications	6. 最初と最後の頁 4280 ~ 4283
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D0CC01636E	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13件 (うち招待講演 11件 / うち国際学会 2件)

1. 発表者名 関朋宏
2. 発表標題 金錯体結晶：刺激応答性と結晶構造の相関
3. 学会等名 錯体化学若手の会第3回ウェブ勉強会 (招待講演)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Tomohiro Seki
2. 発表標題 Development of Novel Stimuli-Responsive Luminescent Molecular Crystals Prepared from Gold Complexes
3. 学会等名 2020年光化学討論会 (招待講演)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Tomohiro Seki
2. 発表標題 Molecular Crystals of Gold Complexes with Unique Stimuli Responses
3. 学会等名 錯体化学討論会 (招待講演)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Tomohiro Seki
2. 発表標題 Emissive Molecular Crystals with Ordered Packing Arrangements
3. 学会等名 日本化学会第101春季年会（招待講演）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 関朋宏
2. 発表標題 多様な外部刺激に応答する発光性金錯体の研究
3. 学会等名 第40回光化学若手の会（招待講演）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 関朋宏
2. 発表標題 発光性金錯体の結晶相転移と多様な刺激応答性
3. 学会等名 2019年光化学討論会（招待講演）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Tomohiro Seki
2. 発表標題 Stimuli-Responsive Molecular Crystals Based on Gold Complexes
3. 学会等名 錯体化学会第69回討論会（招待講演）
4. 発表年 2019年



1. 発表者名 関朋宏
2. 発表標題 金錯体の結晶相転移と特異な刺激応答特性
3. 学会等名 PHyM若手フォーラム (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 関朋宏
2. 発表標題 金錯体を用いた未知の機能性分子結晶の開発～色変わる、飛び跳ねる、折れ曲がる
3. 学会等名 第4回ACE meeting (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Tomohiro Seki
2. 発表標題 Thermosalient Effect: Jumping of Molecular Crystals in Response to External Stimulation
3. 学会等名 3rd International Caparica Christmas Congress on Translational Chemistry (IC3TC 2019) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Tomohiro Seki
2. 発表標題 thermosalient organogold complex: crystal jumping in response to temperature change
3. 学会等名 16th International Conference of the Asian Crystallographic Association (AsCA 2019) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 関朋宏
2. 発表標題 構造秩序を保持して刺激に応答する分子結晶の開発
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 関朋宏
2. 発表標題 刺激応答性を示す固体発光材料の構造と分子間相互作用の相関
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会（招待講演）
4. 発表年 2020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