

令和 6 年 6 月 19 日現在

機関番号：34419

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2021～2023

課題番号：21K05103

研究課題名(和文) ジチオナイト錯体によるメカニカル結晶の開発

研究課題名(英文) Development of mechanical crystals using dithionite complexes

研究代表者

中井 英隆 (NAKAI, Hidetaka)

近畿大学・理工学部・教授

研究者番号：70377399

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：合目的的にメカニカル結晶を開発することを目的として、ジチオナイト錯体の結晶が示す「2つのメカニカル機能(光照射によって、結晶が屈曲する機能と弾ける機能)」に着目し、新規なジチオナイト錯体の設計・合成を中心に研究を進めた。その結果、種々の置換基を有する新規ジチオナイト錯体およびジチオナイト錯体の類縁錯体の合成に成功し、メカニカル材料の創製につながる「メカニカル機能の諸特性と分子・結晶構造との相関」に対する知見を得ることができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

メカニカル結晶は、光・熱などのエネルギーを直接材料の動きに変換できる「エネルギー変換素子や人工生体材料」等への応用が期待されている新しい材料である。分子結晶が示すメカニカル機能に関する研究は、様々な系の発見と知見の蓄積が必要な萌芽期にある。本研究は、構造および機能の多様性に富んだ有機金属錯体の合成を基盤としたものであり、本研究で得られた分子設計に繋がる成果は、偶然の発見に支えられているメカニカル結晶の開発に一石を投じるものである。

研究成果の概要(英文)：With the aim of purposefully developing mechanical crystals, we have focused on the “two mechanical functions (bending and jumping of the crystals upon light irradiation)” exhibited by dithionite complex crystals, and have conducted research mainly on the design and synthesis of new dithionite complexes. As a result, we have succeeded in synthesizing new dithionite complexes with various substituents and a new analogous complex of dithionite complex, and have obtained knowledge on the “correlation between various properties of mechanical functions and molecular/crystal structures” that will lead to the creation of mechanical materials.

研究分野：錯体化学

キーワード：合成化学 光物性 メカニカル結晶 有機金属錯体 ジチオナイト錯体

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、研究者個人に帰属します。

1. 研究開始当初の背景

光や熱などの外部刺激に対して機械的な応答を示すメカニカル結晶は、光や熱などのエネルギーを機械的エネルギーに変換できる新しい材料として注目を集めており、高効率なエネルギー変換素子や人工筋肉といった人工生体材料などへの応用も期待されている。代表的なメカニカル機能として、屈曲する機能と弾ける機能が知られている。これまでの研究によって、メカニカル結晶の基本的な特性や機能発現のメカニズムなどは理解されつつある。しかしながら、メカニカル結晶は、偶然発見されているものがほとんどであり、その数も非常に限られている。すなわち、合理的にメカニカル結晶を作成することや、結晶構造からその特性を予測することは大変難しい。

申請者は、光応答性のジチオナイト配位子 ($\mu\text{-O}_2\text{SSO}_2$) を有するロジウム二核有機金属錯体 $1^{\text{M/R}}$ が、その異性体 $2^{\text{M/R}}$ との間で、大変珍しい結晶相反応を示すことを見出していた(図1)。また、オリジナル錯体におけるペンタメチルシクロペンタジエニル配位子 ($\text{Cp}^* = \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$) のメチル基の一つをエチル基等 (R) に置換することで、結晶状態で様々な機能が引き出せることを明らかにしていた。幸運なことに、*n*-ペンチル基を導入したロジウム錯体 ($1^{\text{Rh}/n\text{-Pentyl}}$; M = Rh, R = *n*-Pentyl) の結晶が、本研究の起点となるメカニカル機能の一つである屈曲する機能を示すことも既に発見していた (*Chem. Commun.* **2016**, *52*, 4349)。本研究の着想に至ったきっかけは、金属イオンをロジウムと同族元素である「イリジウム」に置換した錯体 ($1^{\text{Ir}/\text{Methyl}}$; M = Ir, R = Methyl) の結晶が、弾ける機能を示すことを発見したことである。これまでに積み上げてきた「ロジウム錯体の知見」と新たに加わった「イリジウム錯体の知見」をメカニカル結晶の開発という観点で深めることで、合理的なメカニカル結晶の作成および結晶構造からその特性を予測することに繋がる知見が得られるものと考え、本研究を立案した。

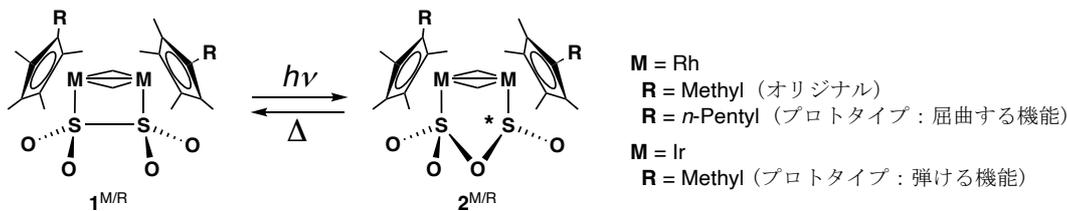


図1 ジチオナイト錯体 $1^{\text{M/R}}$ とその異性体 $2^{\text{M/R}}$

2. 研究の目的

本研究の目的は、独自に開発したジチオナイト錯体の結晶が示す「2つのメカニカル機能(光照射によって、結晶が屈曲する機能と弾ける機能)」を起点に、合目的的にメカニカル結晶を開発することである。研究期間内(3年間)に、新規なジチオナイト錯体の設計・合成を通して、上記2つのメカニカル機能の諸特性と分子・結晶構造との相関を明らかにし、ジチオナイト錯体によるメカニカル材料創製の基礎(分子設計指針)を確立することを目指した。具体的には、光と熱に応答するジチオナイト錯体の結晶が示す「屈曲機能：長さ1 mm以上の棒状結晶が、光源から遠ざかる方向に屈曲し、加熱により元の形状に戻る機能」および「弾ける機能：結晶に光を照射すると結晶の一部が弾け飛ぶ機能」の理解・制御を通して、メカニカル機能を有する結晶を合目的に開発することを目指して研究を実施した。

3. 研究の方法

次の3つの重点項目を設定して効率的に研究を進めた。

(1) 屈曲する機能の理解

ジチオナイト錯体の結晶に屈曲する機能を付与するためのキーワードは、「柔軟性」であると考え、錯体への「長鎖アルキル基の導入が有用か否か」に着目した。

(2) 弾ける機能の理解

ジチオナイト錯体が生ずる弾ける機能に関しては、まだ、その詳細が明らかになっていなかったため、弾ける機能が発現する「要因」を突き止めることに注力した。

(3) メカニカル機能の制御と特異な機能の開発

ジチオナイト錯体の結晶が生ずるメカニカル機能が「制御可能」であるかを検討した。さらに、屈曲する機能と弾ける機能の融合によって、「特異なメカニカル機能の開発が可能」であるかを検討した。

4. 研究成果

本研究によって得られた成果を、「研究の方法」で設定した重点項目ごとに列挙する。

(1) 屈曲する機能の理解

屈曲する機能を示す結晶を与える「炭素数が5つの *n*-ペンチル基を導入したロジウムジチオナイト錯体 ($\mathbf{1}^{\text{Rh}/n\text{-Pentyl}}$; $\text{M} = \text{Rh}$, $\text{R} = n\text{-Pentyl}$)」をプロトタイプとして、様々な誘導体を設計・合成した。具体的には、炭素数が5つの環状の置換基である *cyclo*-ペンチル基、*n*-ペンチル基の炭素の一つを酸素に置換した *n*-メトキシプロピル基、炭素数が6つの *n*-ヘキシル基、*n*-ヘキシル基の炭素の一つを酸素に置換した *n*-メトキシブチル基等を導入したロジウムジチオナイト錯体を合成し、結晶を作製した(図2)。その結果、*n*-メトキシブチル基を導入したロジウムジチオナイト錯体が、ミリメートルサイズの棒状結晶を与え、光照射によって棒状結晶が屈曲することを明らかにした。すなわち、プロトタイプの *n*-ペンチル基の末端メチル基をメトキシ基に置換してもメカニカル機能を有する結晶が得られることがわかった。

さらに、柔軟性のある長鎖アルキル基に着目し、「炭素数が10の *n*-デシル基を導入したロジウムジチオナイト錯体 ($\mathbf{1}^{\text{Rh}/n\text{-Decyl}}$; $\text{M} = \text{Rh}$, $\text{R} = n\text{-Decyl}$)」や「炭素数が12の *n*-ドデシル基を導入したロジウムジチオナイト錯体 ($\mathbf{1}^{\text{Rh}/n\text{-Dodecyl}}$; $\text{M} = \text{Rh}$, $\text{R} = n\text{-Dodecyl}$)」を合成した。その結果、i) $\mathbf{1}^{\text{Rh}/n\text{-Decyl}}$ および $\mathbf{1}^{\text{Rh}/n\text{-Dodecyl}}$ が、ミリメートルサイズの棒状結晶を与えること、ii) それらの棒状結晶が、光照射によって屈曲することを明らかにした。すなわち、ロジウムジチオナイト錯体への長鎖アルキル基の導入が、屈曲する結晶を得るための有用な指針であるという知見を得ることができた。

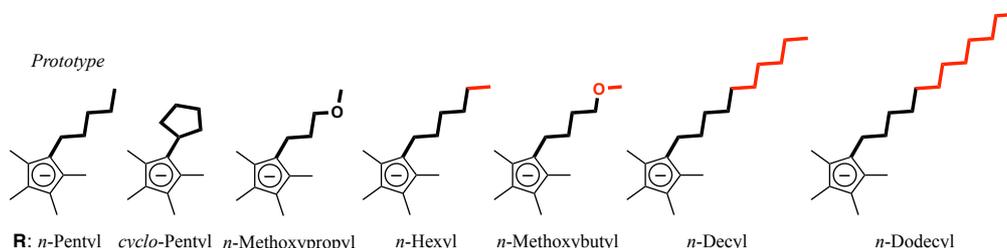


図2 新規に合成したロジウムジチオナイト錯体の Cp^{R} 配位子 ($\text{Cp}^{\text{R}} = \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{R}$)。

(2) 弾ける機能の理解

弾ける機能を示す結晶を与える「イリジウムジチオナイト錯体 ($\mathbf{1}^{\text{Ir}/\text{Methyl}}$; $\text{M} = \text{Ir}$, $\text{R} = \text{Methyl}$)」をプロトタイプとして、置換基 R やジチオナイト配位子の役割に注目して新規なイリジウム錯体を合成した。プロトタイプの錯体の炭素鎖をひとつ伸長した「エチル基を有するイリジウムジチオナイト錯体 ($\mathbf{1}^{\text{Ir}/\text{Ethyl}}$; $\text{M} = \text{Ir}$, $\text{R} = \text{Ethyl}$)」が、i) プロトタイプの錯体と同様にブロック状結晶を与えること、ii) そのブロック状結晶は、光照射によって崩壊するが、弾け飛ぶような挙動を示さないことを明らかにした。すなわち、弾ける機能の発現には分子構造の精密な制御が必要であることがわかった。また、「ジチオナイト配位子 ($\mu\text{-O}_2\text{SSO}_2$) よりも酸素の数が一つ多い硫黄酸化物を配位子 ($\mu\text{-O}_2\text{SOSO}_2$) とした新規な硫黄酸化物錯体」の合成・単離に成功した(図3)。この硫黄酸化物錯体の溶液中および結晶状態における光応答挙動を調べたところ、 $\mu\text{-O}_2\text{SOSO}_2$ 配位子には光応答性はなく、その結晶は弾ける機能を示さなかった。すなわち、弾ける機能の発現にはジチオナイト配位子の光異性化反応が鍵であるという知見を得ることができた。

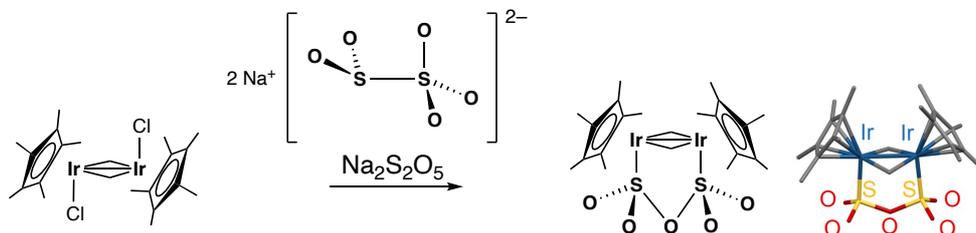


図3 ジチオナイト錯体 $\mathbf{1M/R}$ の結晶が示す光照射に伴って弾ける現象。

(3) メカニカル機能の制御と特異な機能の開発

本研究で対象とするジチオナイト錯体は、構造および機能の多様性に富んだ有機金属錯体である。そのユニークな特徴は、2つの異性体間 ($\mathbf{1}^{\text{M/R}}$ と $\mathbf{2}^{\text{M/R}}$) の可逆な反応を、通常の単結晶 X 線回折装置で測定可能な 0.1 mm 角の大きさの結晶中でさえ、繰り返し「100%の変換率」で進行させることができるという点である。このような「光応答機能を示す通常の結晶には見られない特徴」によって、プロトタイプのジチオナイト錯体の mm サイズの棒状結晶に同一方向から光を照射することで、90 度近い屈曲を経て元の形状に戻るといった特異なメカニカル挙動を示す。本研究で合成した *n*-メトキシブチル基を有するロジウムジチオナイト錯体 ($\mathbf{1}^{\text{Rh}/n\text{-Methoxybutyl}}$; $\text{M} =$

Rh, R = *n*-Methoxybutyl)は、様々な大きさの棒状結晶を与えた。例えば、比較的細い棒状結晶{1.0 mm(長さ) x 6 μ m(厚さ) x 8 μ m(奥行)}に、同一方向から比較的強い光(385-740 nm, 100 mWcm⁻¹)を照射することで、この特異なメカニカル挙動は40秒以内に完結することがわかった(図4)。

また、上述の S₂O₅ 錯体においては、硫黄原子間に架橋酸素を有する硫黄酸化物配位子を有していることを単結晶 X 線構造解析により明らかにしている(図3)。錯体に配位する前の原料であるナトリウム塩においては、2つの硫黄原子は直接結合していることから、二核イリジウム中心への配位によって硫黄酸化物内で結合の組み替えが誘起されているものと考えている。すなわち、本研究で新規に合成・単離に成功した S₂O₅ 錯体は、本研究で対象としたジチオナイト錯体(S₂O₄ 錯体)に続く魅力的な刺激応答錯体となる可能性を秘めていると考えており、継続してその機能を明らかにする研究に取り組んでいる。

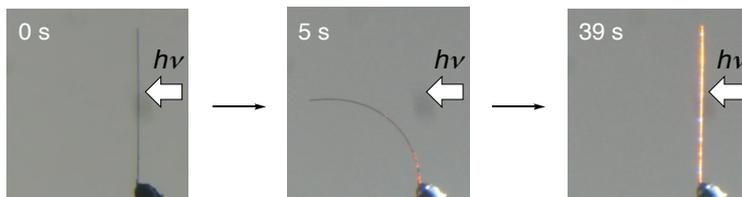


図4 ロジウムジチオナイト錯体 1^{Rh/*n*-Methoxypropyl} が示す特異なメカニカル挙動 (棒状結晶{1.0 mm(長さ) x 6 mm(厚さ) x 8 mm(奥行)}、照射光: 385-740 nm, 100 mWcm⁻¹)

以上、研究期間全体を通じて、種々の置換基を有する新規ジチオナイト錯体およびジチオナイト錯体の類縁錯体の合成に成功し、メカニカル材料の創製につながる「メカニカル機能の諸特性と分子・結晶構造との相関」に対する知見を得ることができた。研究期間内(3年間)に得られた成果は、日本化学会の春季年会等で発表(6件)するとともに5報の学術論文としてまとめた。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計5件（うち査読付論文 5件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Nakai Hidetaka, Kajiwara Yuu, Miyata Seiya	4. 巻 23
2. 論文標題 Molecular motion in organometallic crystals: photoinduced 2 /5 rotation of n-hexyltetramethylcyclopentadienyl ligand	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 CrystEngComm	6. 最初と最後の頁 3790 ~ 3793
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d1ce00093d	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 Kajiwara Yuu, Miyata Seiya, Nakai Hidetaka	4. 巻 51
2. 論文標題 Unusual motion of the n-methoxypropyl moiety observed in the photochromic crystals of an organorhodium dithionite complex with n-methoxypropyltetramethylcyclopentadienyl ligands	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Dalton Transactions	6. 最初と最後の頁 48 ~ 52
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d1dt03347f	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 Kajiwara Yuu, Nakai Hidetaka	4. 巻 95
2. 論文標題 Crystalline-State Photochromism of a Newly Synthesized Rhodium Dithionite Complex with Inflexible Cyclo-Pentyl Groups	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Bulletin of the Chemical Society of Japan	6. 最初と最後の頁 169 ~ 174
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/bcsj.20210396	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 Kajiwara Yuu, Nakai Hidetaka	4. 巻 24
2. 論文標題 Crystal polymorphism and crystalline-state photochromism of a rhodium dithionite complex with n-methoxypropyl moieties	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 CrystEngComm	6. 最初と最後の頁 1437 ~ 1441
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d1ce01613j	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 Kajiwara Yuu, Yoshimizu Hikaru, Matsumoto Kodai, Nakai Hidetaka	4. 巻 51
2. 論文標題 Photoinduced Bending Crystals of a Rhodium Dithionite Complex with n-Methoxybutyl Moieties	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 372 ~ 374
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/cl.210798	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6件 (うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件)

1. 発表者名 梶原悠、中井英隆
2. 発表標題 n-メトキシプロピル基を有するロジウムジチオナイト錯体の合成と結晶相フォトクロミズム
3. 学会等名 錯体化学会第71回討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 梶原悠、宮田誠也、中井英隆
2. 発表標題 Photochromism in polymorphic crystals of a rhodium dithionite complex
3. 学会等名 日本化学会第102春季年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 鈴木新時、中井英隆
2. 発表標題 硫酸化物配位子を有するロジウムおよびイリジウム二核錯体の合成と反応性
3. 学会等名 錯体化学会第72回討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Li Yucheng、中井英隆
2. 発表標題 エチルテトラメチルシクロペンタジエニル配位子を有するイリジウムジチオナイト錯体の結晶相反応
3. 学会等名 日本化学会第103春季年会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 鈴木新時、中井英隆
2. 発表標題 硫酸化物配位子を有するロジウムおよびイリジウム二核錯体の合成と構造および反応性
3. 学会等名 日本化学会第103春季年会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 鈴木新時、中井英隆
2. 発表標題 Syntheses and properties of iridium dinuclear complexes with oxysulfur ligands
3. 学会等名 日本化学会第104春季年会
4. 発表年 2024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
---------	---------