

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 13 日現在

機関番号：10101

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2012～2013

課題番号：24850001

研究課題名(和文) 発光性メカノクロミズム特性を示す金イソシアニド錯体の合理的分子設計

研究課題名(英文) Rational molecular design of luminescence mechanochromic gold isocyanide complexes

研究代表者

関 朋宏 (Seki, Tomohiro)

北海道大学・工学研究院・特任助教

研究者番号：50638187

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,300,000円、(間接経費) 690,000円

研究成果の概要(和文)： 最終年度として、50を超える新規金イソシアニド誘導体を合成し発光特性とメカノクロミズム特性の評価を行った。その結果、40種以上の新規錯体がメカノクロミズムを示すことを見出した。詳細な調査の結果、アミノ基やニトロ基など含窒素置換基が導入された錯体では、メカノクロミズム特性が現れないことがわかった。また、発光波長に関しては、置換基の電子的効果よりも結晶構造に強く依存することを見出した。つまり、金錯体の発光特性のチューニングするためには、置換基の電子的な効果ではなく、結晶構造をデザインすることが効果的であることが明らかとなった。

研究成果の概要(英文)： More than 50 new gold isocyanide complexes were prepared by using newly applied synthetic methods and we evaluated their mechanochromic and photoluminescence properties. Among them, we found that 40 complexes showed luminescent mechanochromism. However, gold isocyanide complexes equipped with amino and nitro groups did not show luminescent mechanochromism. We also investigated the relationship between emission wavelength of our gold isocyanide complexes and electron donating/withdrawing abilities of introduced substituents. However, we cannot find direct correlation between them. Instead, we found that crystalline packing arrangements have more significant effect on emission wavelength of the gold isocyanide complexes. Thus, we found that design of crystalline arrangements of gold isocyanide complexes could be the next target which will achieve fine tuning of their emission properties.

研究分野：化学

科研費の分科・細目：機能物質科学

キーワード：メカノクロミズム 金属錯体 光励起発光 有機化学 結晶 結晶多形 光学特性 金錯体

1. 研究開始当初の背景

発光性メカノクロミズム現象とは、擦る、潰す、加圧するなどの機械的な刺激によって可逆的に発光特性を切り替える現象であり、そのような機能を有する発光材料は、記録、センサー、ディスプレイ材料などへの応用が可能である。比較的新しい研究分野であり、先駆的な例としては2003年に Eisenberg らが金錯体を用いたメカノクロミズム現象を報告している (*J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 7778)。日本では東京大学の荒木ら (*J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 1520) や加藤ら (*Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 5175) によってメカノクロミズム現象が報告されている。これらの報告では、ピレンなどの π 共役系に対して、アミド基を導入するというデザインが採用されている。近年、メカノクロミズムの報告例が急増し注目を集めているが、一般的にこの現象は偶然発見された研究例が多いといえる。多くの場合、機械的刺激により結晶構造が変化してしまうと単結晶 X 線構造解析が困難となってしまうため、発光特性の変化が主にどういった物性の変化に由来しているのかを特定するのが困難である。また、機械的刺激を印加後の分子配列や結晶構造も予想し難い。そのため、合理的な分子デザインに基づいて、機械的刺激を印加する前後の発光波長や機械的刺激に対する応答特性を制御できる系は少ない。

2. 研究の目的

申請者らは2008年に、金原子間相互作用を鍵とした発光性メカノクロミズム現象を発見した。更に近年、より分子構造がシンプルな構造類縁体が同様のメカノクロミズム現象を示すことを発見した。これらの分子は、オリジナルの分子では困難であった分子構造の改変が可能である。本研究では、 π 共役系の拡張や芳香環への置換基導入によって変化するメカノクロミズム特性や発光波長を調査し、それらと分子構造との相関関係を明らかにする。これにより、メカノクロミズム現象の鍵となる分子骨格を解明し、それに基づき合理的に分子をデザインし、新たな機能特性を発現するメカノクロミズム材料の構築が可能か検討する。

3. 研究の方法

発光性メカノクロミズム特性を示す金イソシアニド錯体の発光色および機械的刺激に対する応答特性のチューニングを試みる。まず、入手容易な合成前駆体から誘導される新規金イソシアニド錯体をできるだけ多く合成し、その物性をスクリーニングする。同時に、クロスカップリングに基づく有機合成反応開発の知見を活かし、金イソシアニド錯体の新規合成ルートを確認する。また、得られた新規金イソシアニド錯体のうち、メカノクロミズムを示す分子と示さない分子をより

骨格を探索する。この結果に基づき、合理的な分子設計指針を打ち立てる。同様に、発光波長のチューニングを合理的な分子設計に基づいて行う。以上が達成できたら、メカノクロミズムを示す金イソシアニド錯体に新たな機能性の置換基を導入し、発光色の多様化、及び新たな刺激応答特性の発現を試みる。

4. 研究成果

申請者は、発光性メカノクロミズム特性を示す金錯体の分子骨格とその発光及びメカノクロミズム特性の関係を体系的に調査し、メカノクロミック分子の合理的分子設計指針を確立することを目的として研究を開始した。初年度、基質許容性の高い金錯体の簡便な新規合成法を確立することができた。これによりこれまでの困難であったカルボニルやエステル基の導入された π 共役系に対し、金イソシアニドユニットを導入することが可能となった。

最終年度として、50を超える新規金イソシアニド誘導体を合成し (Figure 1)、発光特性とメカノクロミズム特性の体系的な評価を行った。その結果、40種以上の新規錯体がメカノクロミズムを示すことを見出した (Figure 2~4 に典型的な発光の変化の様子を示す)。詳細な調査の結果、アミノ基やニトロ基など含窒素置換基が導入された錯体では、メカノクロミズム特性が現れないことがわかった。また、発光波長に関しては、置換基の電子的効果よりも結晶構造に強く依存することを見出した。つまり、金錯体の発光特性のチューニングを達成するためには、置換基の電子的な効果ではなく、結晶構造をデザインすることが効果的であることが明らかとなった。

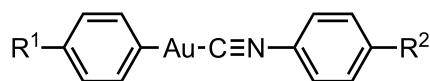


Figure 1. 合成した金イソシアニド錯体。R¹やR²の置換基として、-Me, -OMe, -CF₃, -Cl, -CN, -COOMe, -NMe₂, -NO₂として、この組み合わせによって50種以上の錯体を合成した。

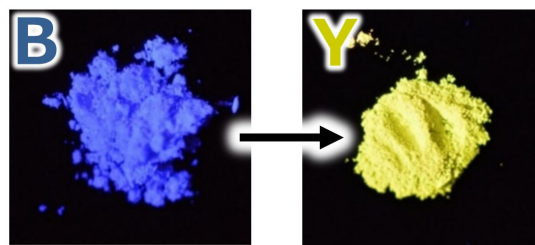


Figure 2. 機械的刺激によって発光がしている金イソシアニド錯体。化合物はR¹ = R² = -CF₃。写真はUV照射下で撮影。

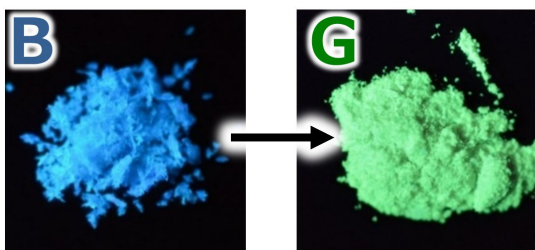


Figure 3. 機械的刺激によって発光がしている金イソシアニド錯体。化合物は $R^1 = -CF_3$, $R^2 = -OMe$ 。写真は UV 照射下で撮影。

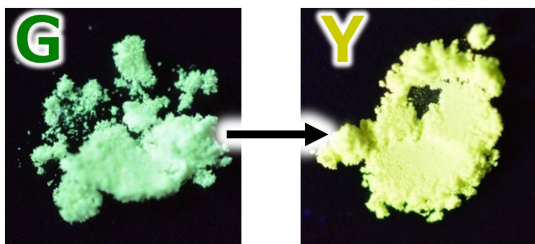


Figure 4. 機械的刺激によって発光がしている金イソシアニド錯体。化合物は $R^1 = R^2 = -CN$ 。写真は UV 照射下で撮影。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 5 件)

1. “Cholesterol-Aided Construction of Distinct Self-Organized Materials from Luminescent Gold(I)-Isocyanide Complex Exhibiting Mechanochromic Luminescence”
K. Kawaguchi, T. Seki, T. Karatsu, A. Kitamura, H. Ito, S. Yagai; *Chem. Commun.* **2013**, *19*, 11391–11394 (査読有).
2. “Controlling Mechano- and Seeding-Triggered Single-Crystal-to-Single-Crystal Phase Transition: Molecular Domino with a Disconnection of Auophilic Bonds” (Selected as “**Very Important Paper**” and “**Frontispiece**”)
T. Seki, K. Sakurada, H. Ito; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 12828–12832. (査読有).
3. “Luminescence Color Tuning through Polymorph Doping: Preparation of a White-Emitting Solid from a Single Gold(I)-Isocyanide Complex by Simple Precipitation” (Selected as “**Frontispiece**”)
T. Seki, S. Kurenuma, H. Ito; *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 16214–16220 (査読有).
4. “Single-Crystal-to-Single-Crystal

Transformation Triggered by Mechanical Stimulation and Solid Seeding: Molecular Dominoes”

H. Ito, M. Muromoto, S. Kurenuma, S. Ishizaka, N. Kitamura, H. Sato, T. Seki; *Nature Commun.* **2013**, *4*, 2009 (査読有).

5. “Supramolecular Engineering of Perylene Bisimide Assemblies Based on Complementary Multiple Hydrogen Bonding Interactions”
T. Seki, X. Lin, S. Yagai; *Asi. J. Org. Chem.* **2013**, *2*, 708–724 (査読有).

[学会発表](計 6 件)

1. 【英語講演】Tomohiro Seki; Kenta Sakurada; Hajime Ito
“Luminescent Polymorphism of Gold Complexes: Mechano-Triggered Single-Crystal-to-Single-Crystal Phase Transition and White Luminescence through Mixed Polymorphs”
日本化学会第 94 春季年会 (1E4-10)
口頭発表、名古屋大学 (名古屋)、2014 年 3 月 27 日。
2. 関 朋宏・樽沼沙也佳・伊藤 肇
“金(I)イソシアニド錯体のポリモルフィズムに基づく単一化合物白色発光”
錯体化学会第 63 回討論会 (1Fa-17)
口頭発表、琉球大学 (沖縄)、2013 年 11 月 2 日。
3. 関 朋宏・伊藤 肇
“単一化合物の固体白色発光: 金(I)イソシアニド錯体の結晶多形とその共存による発光色制御”
第 59 回高分子研究発表会 (Pb-27)
ポスター、兵庫県民会館 (神戸)、2013 年 7 月 12 日。
4. 関 朋宏・伊藤 肇
“金(I)イソシアニド錯体の結晶多形共存に由来する固体白色発光”
日本化学会第 93 春季年会 (3B5-19)
口頭発表、立命館大学びわこ・くさつキャンパス (滋賀)、2013 年 3 月 24 日。
5. 【招待講演】関 朋宏・伊藤 肇
“結晶多形を示す有機金属錯体の単一化合物白色発光材料への応用”
分子・物質合成プラットフォーム 平成 24 年度成果報告会 (T3・P4)
ポスター・口頭発表、岡崎カンファレンスホール (愛知)、2013 年 3 月 13 日。
6. 関 朋宏・樽沼 紗也佳・伊藤 肇
“ナフチル金(I)イソシアニド錯体のクロミック発光特性の制御”
錯体化学会第 62 回討論会 (1PF-14)
ポスター発表、富山大学五福キャンパス (富山)、2012 年 9 月 21 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：
出願年月日：
国内外の別：

○取得状況（計 0 件）

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年月日：
国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等

<http://labs.eng.hokudai.ac.jp/labo/organoelement/>

6. 研究組織

(1)研究代表者

関 朋宏 (SEKI, Tomohiro)
北海道大学・工学研究科・特任助教
研究者番号：50638187

(2)研究分担者

該当なし

(3)連携研究者

該当なし