

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 18 日現在

機関番号：10101

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2014

課題番号：26620053

研究課題名(和文) 有機金属結晶への微小刺激による自発的単結晶相転移現象の分子メカニズム解明

研究課題名(英文) Investigation of Mechanism on Spontaneous Single Crystal Phase Change Triggered by Small Mechanical Stress

研究代表者

伊藤 肇 (Ito, Hajime)

北海道大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：90282300

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：外部刺激に応答する金イソシアニド錯体の性質を調べるために、多様な構造を持つ金イソシアニド錯体を合成して詳細に調べた。その結果、微小な機械的刺激によって生じる新しい結晶相の方向は、もとの結晶相と関連性がなく、ランダムな方向で生じることがわかった。また、我々は、新たに四色の発光性メカノクロミズム特性(機械的刺激で色が変わる)をもつ化合物を発見した。さらに、光照射によって単結晶-単結晶相転移が起こる金錯体を初めて発見し、その錯体が光照射によってジャンプする現象を発見した。

研究成果の概要(英文)：Several gold-isocyanide complexes with various structures were synthesized and investigated in detail. The directions of molecule arrangements in the new crystal phases generated by the small mechanical stress were random. The crystal structure and their phase direction of the crystal before the phase change did not influence the direction of the new crystal phase. We also found a new luminescent mechanochromic material with four different colors. We further discover a new gold-isocyanide complex that can undergo single-crystal-to-single-crystal phase change by irradiation of UV light. This complex shows a photosalient property.

研究分野：有機化学

キーワード：メカノクロミズム 単結晶-単結晶相転移 分子ドミノ 発光性錯体 金錯体 イソシアニド

## 1. 研究開始当初の背景

外部刺激に対して応答性を示す有機化合物は、センサー材料や記録材料としての利用が期待され、盛んに研究されている。本研究を開始した時点では、とくに機械的刺激に応答する材料の開発に注目が集まっていた。本研究代表者は、以前、発光性メカノクロミズムという興味深い性質をもつ化合物の研究を行った (*J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 10004)。その研究を実行する中で、ある種の金錯体において、結晶表面への機械的刺激や種結晶との接触に誘起され、単結晶 - 単結晶相転移が引き起こされる現象を世界で初めて発見した (*Nature Commun.* **2013**, 4, 2009 および *Angew. Chem. Int., Ed.* **2013**, 52, 12828)。この化合物の結晶の表面へ、金属針などを用いて微小な機械的刺激を付与あるいは、結晶上に別途作成した種結晶を物理的に接触させたりすると、刺激を与えた点や種結晶と接触しているポイントから単結晶 - 単結晶相転移が開始し、一定時間後にひとつづきの結晶全体が別の結晶構造へと相転移すると同時に、そのフォトルミネッセンス特性がドラスティックに変化する。多くの有機物や無機物の結晶において、その相転移が熱や光、ガスの包摂などの外部からの刺激によって誘起される事は広く知られているが、単なる機械的刺激や種結晶との接触によって誘起された例はほとんどない。我々が発見した化合物について、単結晶構造解析を行うと、相転移前後で分子間の相互作用のパターンが大きく変化し、それが発光色の大きな変化を引き起こしていることが明らかになった。しかし、この現象の途中経過を含む詳細な分子スケールでのメカニズムは不明のままである。

## 2. 研究の目的

マクロの現象は通常ナノスケールの分子レベルの挙動とは別に理解される。しかし実

際にはこの両者の間には相関が存在しているはずで、この関係に理解は科学研究の大きなテーマである。前述の背景のもと、バルクスケールの機械的刺激や、光照射などが分子レベルの構造変化を誘起する機構を、単結晶構造解析などによって実験的に明らかにすることを目的とする。

## 3. 研究の方法

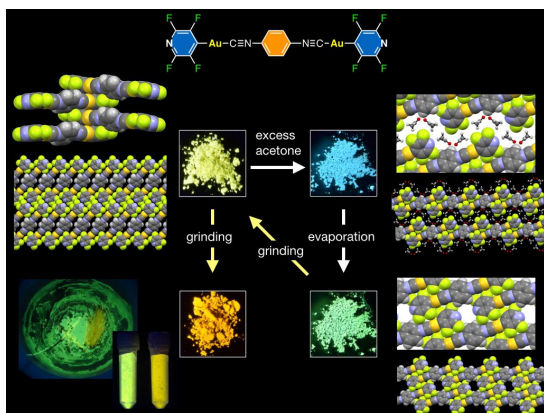
金イソシアニド錯体は、機械的刺激や固体シーディングによって単結晶 - 単結晶相転移が進行する。この化合物の単結晶に対して、通常の針を用いた機械的刺激や、原子間力顕微鏡 (AFM) などを利用し、方向性や大きさ制御しながらマイクロからナノサイズの大きさの機械的刺激を与え、相転移挙動を観察する。強力な光照射によって結晶内部の分子も光刺激し、相転移などが進行するかを調べる。また、新たな性質を示す新奇金錯体の合成と、機能の検討も行う。蛍光顕微鏡によるその発光性の変化の観察や、単結晶 - 単結晶相転移前後の結晶構造を単結晶 X 線構造解析装置によって測定し、分子が「結晶内で動く」様子について情報をあつめる。特に結晶面の方向と相転移の関係を明らかにする。基質結晶と種結晶の面方位を決定し、相対的な結晶の方向と相転移の関係を明らかにする。

## 4. 研究成果

(1) 金イソシアニドの多色メカノクロミズムと結晶相転移 (*Chem. Sci.* **2015**, 6, 2187-2195)

メカノクロミズムの研究の中で、機械的刺激に対して様々な発光色でレスポンスするのは少ない。本研究ではピリジン部位を含む新奇金イソシアニド錯体を合成し、その結晶が機械的刺激に応じて様々な発光色を示すことを明らかにした (次図)。この化合物は、合成直後は紫外線照射下で黄色発光を示す。この状態の構造を X 線構造解析によって調べ

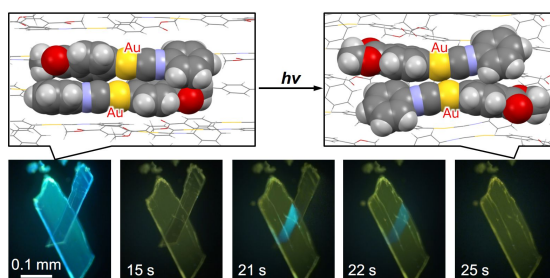
ると、金原子間相互作用により金錯体が連結し、かつ結晶中に溶媒が含まれていない事が明らかになった。このサンプルにアセトンを追加すると、紫外線照射により青色発光を示すように相変化する。X線構造解析を実施すると、この青色固体も結晶であり、アセトン分子が結晶内に包摂された構造をとり、かつ金原子間相互作用は消失している。この錯体を放置すると、結晶の内部に包摂されたアセトン分子が一部放出され、緑色結晶となるが、溶媒が減少すると同時に結晶相転移が進行する。この結晶に機械的的刺激を加えると黄色固体を経てオレンジ色のアモルファスに変化した。



## (2) 金イソシアニド錯体の光照射による単結晶相転移とジャンプ現象 (*Chem. Sci.* **2015**, *6*, 2187-2195)

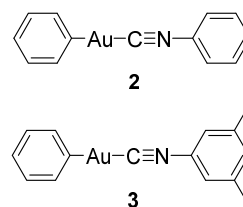
温度変化や紫外光の照射によって結晶が飛び跳ねる現象がすでに知られている。これらはそれぞれ Thermosalient 効果、Photosalient 効果と呼ばれている。Salient 効果を示す有機結晶では、刺激により瞬発的な力学的パワーが発生し、結晶がジャンプする。Salient 効果を示す結晶は、変形や屈曲を示す結晶よりも報告例が少なく、現在までに 20 例足らずしか知られていない。我々は、金イソシアニド錯体のうち、強力な光照射によって Photosalient 効果を示す錯体を発見した(下図)。この錯体の特徴は、紫外光の照射により、発光色の変化を伴い単結晶 - 単

結晶相転移を示す点であるが、特にこの化合物では、分子間相互作用の一種である金原子間相互作用が光励起によって増強され、結晶相転移が誘起されている。金錯体において、同様の現象が溶液中で観察されているものの、固体や結晶中で観察された例はなく、本研究が初めての報告である。また、Photosalient 効果現象の観点から考えると、分子間相互作用が光応答部位であり、分子内/間で生じる化学結合の変化を伴わない初の例であると言える。



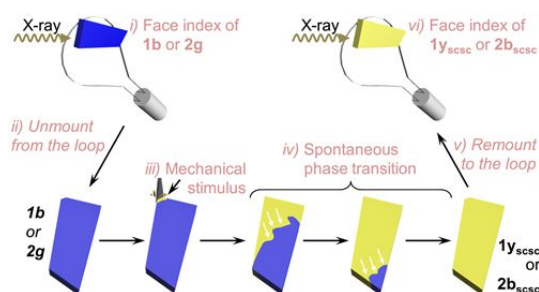
## (3) 分子ドミノ型単結晶相転移の詳細な研究 (論文作成中)

研究代表者らは以前、表面への機械的的刺激や種結晶との接触に誘起され、単結晶 - 単結晶相転移が引き起こされる現象を報告している。これらの化合物の相転移前後の結晶面に対する分子の並び方の違いを詳細に比較することによって、相転移の挙動について情報を得た。下記化合物は、微小な機械的的刺激によって、結晶全体が相転移するいわゆる「分子ドミノ」型相転移を示すが、それぞれの単結晶に対して、相転移を進行させ、相転移前後のある結晶表面に対する、分子の配向方向を調査した。



複数回の実験をそれぞれの結晶で実施した結果、相転移によって生じる新たな相の方向はランダムであり、相転移前の面方位と、相

転移後の面方位には相関関係がないことが明らかになった(下図)



この現象は、錯体 2, 3 双方に共通して見られる。例えば、ある実験では、相転移前の結晶の 001 面は、新たな結晶の 012 面であるが、別の実験では 011 面である。このことは、分子ドミノ型相転移では、最初、機械的刺激で生じた seed における結晶の方向性が、成長段階で決定的な役割を示すことを意味しており、また一旦成長が開始すると充分速い速度で進行することを示唆している。この検討の結果から、分子ドミノ型相転移の分子機構に関して重要な情報が得られた。一方 AFM を用いた実験では、明確な結果が現在のところ得られていない。実験条件などを精査して、継続して検討を続ける予定である。

#### (4) その他

その他関連する有機発光材料のメカノクロミズム (*Nature Communications* **2014**, 4013.) や金錯体と同族の銅錯体の反応性に関する検討を行った。(*J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 16515.; *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 137, 420)

#### 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)

“Interconvertible Multiple Photoluminescence Color of a Gold(I) Isocyanide Complex in the Solid State: Solvent-Induced Blue-Shifted and Mechano-Responsive Red-Shifted Photoluminescence”  
Seki, T.; Ozaki, T.; Ohkura, T.; Asakura, K.;

Sakon, A.; Uekusa, H.; Ito, H.  
*Chem. Sci.* **2015**, 6, 2187-2195.  
DOI: 10.1039/C4SC03960B  
査読あり

”Photoinduced Single-Crystal-to-Single-Crystal Phase Transition and Photosolvent Effect of a Gold(I) Isocyanide Complex with Shortening Intermolecular Auophilic Bonds”  
Seki, T.; Sakurada, K.; Muromoto, M.; Ito, H.  
*Chem. Sci.* **2015**, 6, 1491-1497.  
DOI: 10.1039/C4SC02676D  
査読あり

”Copper(I)-Catalyzed Enantioselective Nucleophilic Borylation of Aldehydes: An Efficient Route to Enantiomerically Enriched  $\alpha$ -Alkoxyorganoboronate Esters”  
Kubota, K.; Yamamoto, E.; Ito, H.  
*J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 137, 420-424.  
DOI: 10.1021/ja511247z  
査読あり

”Copper(I)-Catalyzed Enantioselective Synthesis of  $\alpha$ -Chiral Linear or Carbocyclic (*E*)- $\gamma$ -Alkoxyallylboronates”  
Yamamoto, E.; Takenouchi, Y.; Ozaki, T.; Miya, T.; Ito, H.  
*J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 16515-16521.  
DOI: 10.1021/ja506284w  
査読あり

”Design amphiphilic dipolar  $\pi$ -systems for stimuli-responsive luminescent materials using metastable states”  
Yagai, S.; Okamura, S.; Nakano, Y.; Yamauchi, M.; Kishikawa, K.; Karatsu, T.; Kitamura, A.; Ueno, A.; Kuzuhara, D.; Yamada, H.; Seki, T.; Ito, H.  
*Nature Communications* **2014**, 4013.  
DOI: doi:10.1038/ncomms5013  
査読あり

[学会発表](計 3 件)

2014 年光化学討論会(2014.10.11~13 北海道大学・札幌市)「光照射による金原子間結合の収縮に誘起される金(I)イソシアニド錯体の単結晶 - 単結晶相転移」櫻田 健太・関 朋宏・伊藤 肇(発表日 2014.10.11 口頭発表)

第 63 回高分子討論会(2014.9.24~26 長崎大学・長崎市)「機械的刺激で結晶構造と発光特性が変化する金錯体」伊藤 肇(発表日 2014.9.25 招待講演)

第 75 回応用物理学会秋季学術講演会

(2014.9.17~20 北海道大学・札幌市) 伊藤 肇  
「有機金錯体の動的なポリモルフィズム：発光性メカノクロミズムとドミノ現象」(発表日 2014.9.18 招待講演)

〔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：  
出願年月日：  
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

伊藤 肇 (ITO, Hajime)  
北海道大学・大学院工学研究院・教授  
研究者番号：90282300

### (2) 研究分担者

関 朋宏 (SEKI, Tomohiro)  
北海道大学・大学院工学研究院・助教  
研究者番号：

### (3) 連携研究者

( )

研究者番号：