

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 7 日現在

機関番号：10101

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2014～2015

課題番号：26810042

研究課題名(和文) 機械的刺激ドーピングによる金錯体の発光色制御

研究課題名(英文) Control of emission properties of gold isocyanide complexes by mechanical stimulus doping

研究代表者

関 朋宏 (Seki, Tomohiro)

北海道大学・工学(系)研究科(研究院)・助教

研究者番号：50638187

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：置換基を体系的に変化させた前駆体を複数用意し、これらのカップリング反応によって48種類の金イソシアニド錯体を合成した。これらの錯体のうち、28種の金錯体がメカノクロミズムを示し、青から橙色の多様な発光色を示した。また、このうちの一つの金錯体が「結晶-結晶相転移」に伴うメカノクロミズムを示すことを見出した。一般的なメカノクロミック分子はほとんどの場合「結晶-アモルファス相転移」に基づいて起こるため価値ある発見である。本研究によって特異なメカノクロミック分子を合成するための分子設計指針に確立につながると考えている。

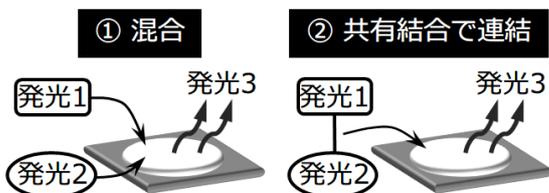
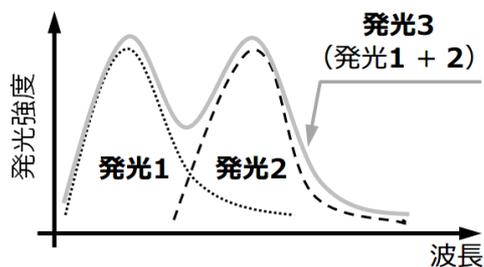
研究成果の概要(英文)：We systematically prepared 48 gold isocyanide complexes with different substituents. Among them, 28 gold complexes show prominent luminescent mechanochromism. Emission colors of these complexes blue, green, yellow, or orange. We also found that one of the complexes show crystal-to-crystal phase transition upon mechanical grinding. This is uncommon type of crystal change profiles of mechanochromism that is crystal-to-amorphous phase transition. Therefore this finding may lead to the construction of rational molecular design principle for the unique mechanochromic materials.

研究分野：化学

キーワード：メカノクロミズム 発光 結晶 金錯体 結晶多形

1. 研究開始当初の背景

有機分子を用いた固体発光材料の研究が盛んであり、ディスプレイや照明などへの応用が期待されている。利点として、既存の無機発光材料に比べフレキシブル、軽量かつ安価な材料としての応用が挙げられる。また、ディスプレイや照明に用いられる発光材料は、白色光である必要があるなど、発光材料の色を制御する研究も重要な課題である。発光色を制御する手法として、複数の発光性ユニットの組み合わせが広く適用されている。例えば、発光性分子1と2を混ぜあわせることで、発光3が得られる(下図)。このような2成分を含む発光系の場合、目的の発光色を得るための2種の混合条件(比率、溶媒や膜厚など)を見つける必要があり、また2分子の相溶性にも注意が必要である。一方、複数の発光ユニットを共有結合で連結した単一化合物の場合(下図)、混合のプロセスが不要となるため系をシンプル化できるという利点を有する。本研究でも単一化合物だけを用いて、固体の発光状態を制御する。本研究では特に、単一の発光分子が集合状態によって発光特性を変化させる性質に着目し、その混合による発光色制御に取り組む。



2. 研究の目的

本研究では、メカノクロミズムを利用した発光色制御に取り組む。メカノクロミズムは機械的刺激を印加することで、単一の化合物の固体の発光色1が発光色2に変化する現象である。本研究ではAFMを用いて結晶の一部のみの発光色を変化させ、発光色1と2の混合により発光色3を作り出す。機械的刺激を印加する程度を制御することで、たった1つの化合物から発光をフルカラーチューニングすることを目指す。

3. 研究の方法

(1) 緑発光を示す錯体1の結晶の一部にAFMカンチレバーを用いて機械的刺激を印加しその部分のみ発光色を変換可能か検討する。更に、機械的刺激を印加する方法(力の強さやサイズ、向きなど)を種々検討し、

様々な発光色を創出できるのかを検討する。

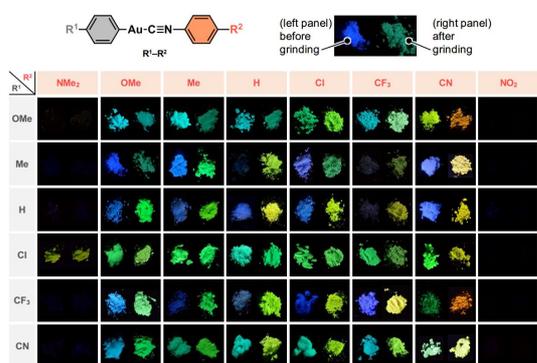
(2) 錯体1の構造類縁体を種々合成し、メカノクロミズム挙動のチューニングを試みる。機械的刺激を利用した発光色の制御に適した類縁体を合成しそれ以降の検討を行う。

(3) ボールミルを用いて機械的刺激を印加し、メカノクロミズムが完結するのに要する最短の時間 T を算出する。次にボールミル時間を0から T までの間で様々に変え、発光色が段階的に変化するのかを調査する。(4) ダイヤモンドアンビルを用い、金イソシアニド錯体の結晶に等方的な力を加え発光色を変化させる。AFMなどを用い特定の方向に機械的刺激が与えられた場合と異なる発光色変化を示すのかを調査する。

4. 研究成果

(1) に関して：AFMによって機械的刺激を加えたドメインの発光の変化は、顕微鏡を用いても認識が困難であり、観察技術の最適化が課題であることがわかった。(2) に関しては顕著な成果がでたので後述する。(3) に関して：検討の結果、ボールミル時間を0から T まで変化させた場合、発光変化は予想とは異なるものであった。例えば、 $1/2T$ 時間のボールミルによって試料の半分だけに発光変化が起こると考えていたが、多くの錯体でこれに反していた。つまり、 $1/2T$ 時間では発光がほとんど変わらない錯体、ほぼすべての試料がメカノクロミズムを示す錯体など、様々であった。今後、このような差異が現れる要因を調査する予定である。(4) に関して：金イソシアニド錯体では、印加する機械的刺激の種類として等方的か異方的によって、発光変化が大きくは変化しなかった。しかし、ある錯体は室温では全くメカノクロミズムを示さないが、 -50 以下の低温を保持し機械的刺激を与えた場合のみ発光変化が起こることを見出した。これは前例が無いため、新規マルチ刺激応答性のメカノクロミズムの開発につながる予定である(現在、論文執筆中)。

(2) にあるような構造類縁体の効率的な合成を目指し、下記のように48種の錯体 R^1-R^2 を合成した。このうちの28種もの化合物がメカノクロミズムを示し、青から橙色の多様な発光色を示した。また、全ての錯体の単結晶構造解析を行い、このうちの一つの化合物が「結晶-結晶相転移」に伴うメカノクロミズムを示すことを見出した。一般的なメカノクロミック分子はほとんどの場合「結晶-アモルファス相転移」に基づいて起こるため価値ある発見である。本研究によって特異なメカノクロミック分子を合成するための分子設計指針に確立につながると考えている。本成果は、*J. Am. Chem. Soc.*誌への掲載が確定している(DOI: 10.1021/jacs.6b02409)。



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 16 件)

1. 【査読有】T. Seki, Y. Takamatsu, H. Ito
 “A Screening Approach for the Discovery of Mechanochromic Gold(I) Isocyanide Complexes with Crystal-to-Crystal Phase Transitions”
J. Am. Chem. Soc. **2016**, *in press*.
2. 【査読有】“*Frontispiece*”及び“*Hot Paper*”に選出：T. Seki, K. Sakurada, M. Muromoto, S. Seki, H. Ito
 “Detailed Investigation of the Structural, Thermal, and Electronic Properties of Gold Isocyanide Complexes with Mechano-Triggered Single Crystal to Single Crystal Phase Transitions”
Chem. Eur. J. **2016**, *22*, 1968–1978.
3. 【査読有】“*Minireview*”論文：T. Seki, H. Ito
 “Molecular-Level Understanding of Structure Changes of Organic Crystals Induced by Macroscopic Mechanical Stimulation”
Chem. Eur. J. **2016**, *22*, 4322–4329.
4. 【査読有】S. Yagai, T. Seki, H. Aonuma, K. Kawaguchi, T. Karatsu, T. Okura, A. Sakon, H. Uekusa, H. Ito
 “Mechanochromic Luminescence Based on Crystal-to-Crystal Transformation Mediated by a Transient Amorphous State”
Chem. Mater. **2016**, *28*, 234–241.
5. 【査読有】K. Sakurada, T. Seki, H. Ito
 “Mechanical Path to a Photogenerated Structure: Ball Milling-Induced Phase Transition of a Gold(I) Complex”
CrystEngComm **2016**, *in press*.
6. 【査読有】A. Nakajima, T. Nakanishi, Y. Kitagawa, T. Seki, H. Ito, K. Fushimi, Y. Hasegawa
 “Hyper-Stable Organo-Eu^{III} Luminophore at 400 °C for Photo-Industrial Application”
Sci. Rep. **2016**, *in press*.
7. 【査読有】K. Yanagisawa, T. Nakanishi, Y. Kitagawa, T. Seki, T. Akama, M. Kobayashi, T. Taketsugu, H. Ito, K. Fushimi, Y. Hasegawa
 “Seven-Coordinate Luminophores: Brilliant

Luminescence of Lanthanide Complexes with C_{3v} Geometrical Structures”

Eur. J. Inorg. Chem. **2015**, *2015*, 4769–4774.

8. 【査読有】T. Seki, T. Ozaki, T. Okura, K. Asakura, A. Sakon, H. Uekusa, H. Ito
 “Interconvertible Multiple Photoluminescence Color of a Gold(I) Isocyanide Complex in the Solid State: Solvent-Induced Blue-Shifted and Mechano-Responsive Red-Shifted Photoluminescence”
Chem. Sci. **2015**, *6*, 2187–2195.
9. 【査読有】T. Seki, K. Sakurada, M. Muromoto H. Ito
 “Photoinduced Single-Crystal-to-Single-Crystal Phase Transition and Photosolvent Effect of Gold(I) Isocyanide Complex with Shortening Intermolecular Aurophilic Bonds”
Chem. Sci. **2015**, *6*, 1491–1497.
10. 【査読有】T. Seki, K. Sakurada, H. Ito
 “Mismatched Changes of the Photoluminescence and Crystalline Structure of a Mechanochromic Gold(I) Isocyanide Complex”
Chem. Commun. **2015**, *51*, 13933–13936.
11. 【査読有】Y. Hirai, T. Nakanishi, Y. Kitagawa, K. Fushimi, T. Seki, H. Ito, H. Fueno, K. Tanaka, T. Satoh, Y. Hasegawa
 “Luminescent Coordination Glass: Remarkable Morphological Strategy for Assembled Eu(III) Complexes”
Inorg. Chem. **2015**, *54*, 4364–4370.
12. 【査読有】Y. Hasegawa, N. Sato, Y. Hirai, T. Nakanishi, Y. Kitagawa, A. Kobayashi, M. Kato, Masako, T. Seki, H. Ito, K. Fushimi
 “Enhanced Electric Dipole Transition in Lanthanide Complex with Organometallic Ruthenocene Units”
J. Phys. Chem. A **2015**, *119*, 4825–4833.
13. 【査読有】S. Omagari, T. Nakanishi, T. Seki, Y. Kitagawa, Y. Takahata, K. Fushimi, H. Ito, Y. Hasegawa
 “Effective Photosensitized Energy Transfer of Nonanuclear Terbium Cluster using Methyl Salicylate Derivatives”
J. Phys. Chem. A **2015**, *119*, 1943–1947.
14. 【査読有】S. Yagai, S. Okamura, Y. Nakano, M. Yamauchi, K. Kishikawa, T. Karatsu, A. Kitamura, A. Ueno, D. Kuzuhara, H. Yamada, T. Seki, H. Ito
 “Design Amphiphilic Dipolar π -Systems for Stimuli-Responsive Luminescent Materials Using Metastable States”
Nat. Commun. **2014**, *5*, 4013.
15. 【査読有】X. Lin, M. Hirono, H. Kurata, T. Seki, Y. Maruya, K. Nakayama, S. Yagai
 “A Perylene Bisimide Organogelator for Chlorinated Solvents”
Asi. J. Org. Chem. **2014**, *3*, 128–132.
16. 【査読有】T. Nakanishi, Y. Suzuki, Y. Doi, T. Seki, H. Koizumi, K. Fushimi, K. Fujita,

Y. Hinatsu, H. Ito, K. Tanaka, Y. Hasegawa
“Enhancement of Optical Faraday Effect of
Nonanuclear Tb(III) Complexes”
Inorg. Chem. **2014**, *53*, 7635–7641.

[学会発表](計 17 件)

1. 【受賞講演】関 朋宏

「金原子間相互作用の切り替わりによって
駆動する新規刺激応答性材料：金イソシアニ
ド錯体の単結晶—単結晶相転移」

日本化学会第 96 春季年会 (1D3-34)

口頭発表、同志社大学 (京都) 2016 年 3 月
24 日。

2. 【依頼講演】関 朋宏

「新奇刺激応答性を示す金イソシアニド錯
体の発光特性と機械的応答」

情報科学用有機材料第 142 委員会「インテリ
ジェント有機材料部会 第 125 回研究会」

口頭発表、東京理科大学森戸記念館 (東京)
2016 年 1 月 26 日。

3. Tomohiro Seki; Kenta Sakurada; Hajime
Ito

“Photosalient Effect of Gold(I) Complex
through Strengthening Metallophilic
Interactions”

The International Chemical Congress of Pacific
Basin Societies (Pacifichem 2015) (#153-596)

口頭発表、Honolulu (Hawaii)、2015 年 12 月
16 日。

4. 【Invited Lecture】Tomohiro Seki

“Phototriggered Contraction of Metallophilic
Interactions Capable of Phase Transition
between Single Crystals”

Third International Symposium on the
Photofunctional Chemistry of Complex Systems
(3rd ISPPCS) (IL-16)

口頭発表、Makena Beach Resort, Maui (Hawaii)、
2015 年 12 月 13 日。

5. 【招待講演】関 朋宏・陳昱究・伊藤肇

“11 種類の溶媒和単結晶の形成に基づく金イ
ソシアニド錯体のチューナブル発光”

第 25 回日本 MRS 年次大会; C-2 : 自己組織
化材料とその機能 XIII (C2-I8-012)

口頭発表、横浜波止場会館 (横浜)、2015 年
12 月 8 日。

6. 関 朋宏・伊藤肇

“機械的刺激による単結晶 - 単結晶相転移前
後の面指数の決定と分子の再配列に関する
考察”

第 24 回有機結晶シンポジウム (P-56)

ポスター発表、広島大学、2015 年 11 月 2 日。

7. 関 朋宏

“異種単結晶間の相転移を伴う発光性メカノ
クロミズム”

連携型博士研究人材総合育成システムシン
ポジウム 2015 (-)

口頭発表、東北大学 (仙台) 2015 年 10 月 8
日

8. 【招待講演】関 朋宏

“機械的刺激をトリガーとした単結晶 - 単結

晶相転移と発光特性のスイッチング”

第 9 回 次世代先端光科学研究会 (-)

口頭発表、静岡大学、2015 年 9 月 24 日

9. 関 朋宏・伊藤肇

“金原子間相互作用の増強に誘起された金イ
ソシアニド錯体の光相転移と Photosalient 効
果”

2015 年光化学討論会 (3C07)

口頭発表、大阪市立大学 (大阪) 2015 年 9
月 11 日

10. 【招待講演】関 朋宏

“金原子間相互作用の増強を利用した光誘
起結晶相転移”

若手研究者のフォトニクス材料研究会 2015
(-)

口頭発表、北海道大学、2015 年 8 月 25 日

11. 【Invited Lecture】Tomohiro Seki;

Hajime Ito

“Mechano- and Phototriggered Switching of
Solid State Structures and Emissions of
Gold(I) Isocyanide Complexes”

Eleventh International Workshop on
Supramolecular Nanoscience of Chemically
Programmed Pigments (SNCP15) (O-1)

口頭発表 (英語講演) 立命館大学 (滋賀)、
2015 年 5 月 30 日

12. 【第 95 春季年会(2015) 優秀講演賞(学
術)受賞】関 朋宏・尾崎太一・大倉拓真・

佐近彩・植草秀裕・伊藤肇

“金イソシアニド錯体のマルチカラーメカノ
クロミズム”

日本化学会第 95 春季年会 (3A7-33)

口頭発表、日本大学 (千葉) 2015 年 3 月 28
日

13. 【招待講演】関 朋宏

“多色発光性のメカノクロミズムを示す金イ
ソシアニド錯体”

2014 年度錯体化学若手の会北海道支部第 3
回勉強会 (SL-1)

口頭発表、北海道大学 (北海道) 2014 年 11
月 14 日

14. 関 朋宏・櫻田健太・伊藤肇

“光照射による金原子間相互作用の増強に誘
起された金イソシアニド錯体の単結晶 - 単
結晶相転移”

第 63 回高分子討論会 (2U13)

口頭発表、長崎大学 (長崎) 2014 年 9 月 25
日

15. 関 朋宏・尾崎太一・大倉拓真・佐近彩・
植草秀裕・伊藤肇

“固体 4 色発光を切り替え可能な金イソシア
ニド錯体”

第 23 回有機結晶シンポジウム (O-20)

口頭発表、東邦大学 (千葉) 2014 年 9 月 17
日

16. Tomohiro Seki; Kenta Sakurada; Hajime
Ito

“Photoinduced

Single-Crystal-to-Single-Crystal Phase
Transition of Gold(I) Isocyanide Complex

with Shortening Intermolecular Auophilic Bonds”

XXVI International Conference on Organometallic Chemistry (ICOMC 2014) (2P182)

ポスター発表、ロイトンホテル札幌(北海道)
2014年7月15日

17. **【Invited Lecture】** Tomohiro Seki; Kenta Sakurada; Muromoto Mai; Hajime Ito

“**Static and Dynamic Controls of Polymorphic Luminescent Gold(I) Isocyanide Complexes**”

3rd FCC International Symposium (Young Lecture 1)

口頭発表(英語講演) 北海道大学(北海道)
2014年6月14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

北海道大学大学院工学研究院 有機元素化学
研究室 | HOKKAIDO UNIVERSITY

Organoelement Chemistry Lab.

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

6. 研究組織

(1)研究代表者

関 朋宏 (SEKI Tomohiro)

研究者番号：50638187

北海道大学 大学院工学研究院 応用化学部
門 助教

(2)研究分担者

該当なし。

(3)連携研究者

該当なし。