

整理番号	H26-J-169	報告者氏名	関 朋宏
------	-----------	-------	------

研究課題名

メカノクロミック分子の電気特性を用いた新規な有機電子材料の構築

<代表研究者> 機関名： 北海道大学 職名： 助教 氏名： 関 朋宏

<共同研究者> 機関名： 職名： 氏名：

機関名： 職名： 氏名：

機関名： 職名： 氏名：

機関名： 職名： 氏名：

<研究内容・成果等の要約>

本プロジェクトは、発光性メカノクロミズム特性をもつ有機金属錯体から電子材料の構築を試みる研究である。発光性メカノクロミズムとは、本来機械的刺激によって発光色を切り替えることのできる現象である。この発光の切り替えは、分子間相互作用の切り替わりが鍵となっている。本研究において筆者は、分子間相互作用の切り替わりが、発光特性のみならず電気伝導度の増大/減少も導くのではないかと目をつけた。

本プロジェクトにおける中間報告までの成果は、電気伝導度の評価に最適な錯体の合成に成功した。メカノクロミック分子では試料をすりつぶすことで発光色が切り替わるが、このすり潰された試料の中で形成されている分子間相互作用の特定は容易ではない。つまり分子間相互作用どのように変化したのかを明らかにできる系は少ない。一方筆者は、機械的刺激を与える前後で結晶構造の解析が可能な錯体を2種開発した。これらの錯体では金原子間に働く相互作用が、機械的刺激によって強くなる系と弱くなる系であることがわかり、特異なメカノクロミック分子として報告済みである (*Nat. Commun.* **2013**, *4*, 2009; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 12828)。

中間報告以降の成果として電気伝導度の測定を行い、機械的刺激によって電気伝導度を制御できることを見出した。SEMを用いた測定では、試料への金属蒸着無しで測定を行いチャージアップを評価することで電気伝導度を概算した。さらに時間分解マイクロ波伝導度測定を行い定量的な電気伝導度測定を行った。得られた成果は、金原子間相互作用のある結晶構造において高い電気伝導度を示す事が明らかとなった。メカノクロミック分子において機械的刺激によって電気伝導度の切り替えが可能である事を示したのは本研究が初である (*Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 1968; *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 6252)。

## &lt;研究発表 (口頭、ポスター、誌上別) &gt;

## 口頭発表

1. **【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; 英語講演; 2014年6月14日。
2. 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; 2014年9月17日。
3. 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; 2014年9月25日。
4. **【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; 2014年11月14日。
5. **【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; 2015年3月28日。
6. **【(英語)招待講演】** 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); 英語講演; 2015年5月30日。
7. **【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; 2015年8月25日。
8. 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; 2015年9月11日。
9. **【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; 2015年9月24日。
10. 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; 英語講演; 2015年10月8日

## ポスター発表

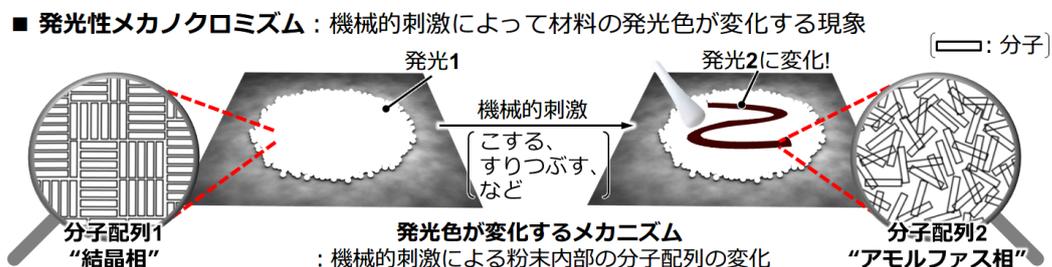
1. Tomohiro Seki; Kenta Sakurada; Hajime Ito  
“**Photoinduced Single-Crystal-to-Single-Crystal Phase Transition of Gold(I) Isocyanide Complex with Shortening Intermolecular Auophilic Bonds**”  
XXVI International Conference on Organometallic Chemistry (ICOMC 2014); 2014年7月15日。

## 学術論文発表

1. **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 (DOI: 10.1002/chem.201503721) **Selected as “Frontispiece” and “Hot Paper”.**
2. **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 (DOI: 10.1002/chem.201504361).
3. 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 (DOI: 10.1021/acs.chemmater.5b03932).
4. 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* (DOI: 10.1039/C5CE02565F).
5. A. Nakajima, T. Nakanishi, Y. Kitagawa, **T. Seki**, H. Ito, K. Fushimi, Y. Hasegawa  
“Hyper-Stable Organo-Eu<sup>III</sup> Luminophore at 400 °C for Photo-Industrial Application”  
*Sci. Rep.* **2016**, *6*, 24458 (DOI: 10.1038/srep24458).
6. **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**, *138*, 6252–6260 (DOI: 10.1021/jacs.6b02409).

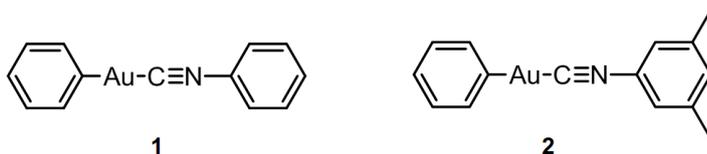
<研究の目的、経過、結果、考察（5000字程度、中間報告は2000字程度）>

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る。発光が切り替わるメカニズムは、結晶構造が変化することであり、これに伴い分子間相互作用の強弱が変化するためである。多くのメカノクロミック分子がこれまでに報告されているが、発光の変化に加え電気伝導特性に着目する研究はこれまでになかった。本研究では、メカノクロ



ミック分子を電子材料へと応用する研究を試みる。

錯体 **1** は、メカノクロミック分子であり、機械的刺激を印加する前後の結晶構造を明確に決定できる点でユニークな分子である。一般的なメカノクロミック分子の多くは機械的刺激を与えた後の結晶構造解析が不可能な場合が多い。機械的刺激とは「でたらめに試料を刺激する」外部刺激なので、分子の配列は乱れる傾向にあるのは容易に想像ができる。錯体 **1** は機械的刺激を印加し発光が変化した後も単結晶性を保っている点がユニークであり、同様の現象を示す分子は未だに報告がない。



本研究では、**30** を超える **1** の構造類縁体を合成することで、新たに錯体 **2** もメカノクロミック分子であり機械的刺激を印加する前後の結晶構造が決定可能であることを明らかにした（その他の約 **30** 種の化合物はすべて不適合）。錯体 **1** と **2** において機械的刺激を印加前後の結晶構造解析が可能なことは本研究の遂行に重要である。なぜなら、電気伝導特性の変化が起こった要因として、どのような分子間相互作用が重要であったのかを明らかにすることができるためである。錯体 **1** は、機械的刺激を印加する前青色発光を示す（図 1a）。この時の結晶構造は CH/ $\pi$  相互作用（距離：2.790 Å）によってカラム構造を形成していた。ここに機械的刺激を印加すると結晶の発光特性は黄色に変化した（図 1b）。CH/ $\pi$  相互作用はあまり顕著ではなくなり、代わりに金原子間相互作用（Au $\cdots$ Au 相互作用）を形成していることが明らかになった（距離：3.177 Å）。金原子間相互作用の形成は金錯体の発光特性を大きく変化させることは広く知られているが、電気伝導特性との関連はほぼ議論されていない。筆者は、金原子間相互作用の形成によってこの分子の電気伝導度の増大に繋がると考えている。一方の錯体 **2** は、発光の変化によって金原子間相互作用が消失する。錯体 **2** に機械的刺激を印加すると発光変化としては強い緑色から弱い青色に変化した（図 1c、d）。結晶構造の変化に着目すると金原子間相互作用を形成した結晶構造から、CH/ $\pi$  相互作用のみを持つような結晶構造に変化した。つまり錯体 **1** と **2** は、メカノクロミズムによる発光の変化に伴い、金原子間相互作用形成（錯体 **1**）もしくは開裂する（錯体 **2**）事になり、明確に対称的な結晶構造の変化である。これらの錯体に関しては世界最高峰の学術論文誌の 1 つである Nature 誌や Angew. Chem. 誌に報告済みである（*Nat. Commun.* **2013**, *4*, 2009; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 12828）。



図1 錯体 **1** と **2** の機械的刺激を印加する前後の写真。紫外線照射下で撮影。

錯体 **1** と **2** の電気伝導度を調べるため SEM 測定を試みた。錯体 **1** と **2** はいずれも結晶の一部に機械的刺激を与えると、その部分で結晶相転移を示し、その後数分から数時間をかけて結晶全体に相転移が伝播し結晶構造の変わった新たな単結晶を得ることができる。ここで、相転移が完了するまでに数分から数時間を要する点が重要であり、この間は一つの結晶の中で複数の結晶構造が共存していると考えられる。複数の結晶構造が共存した結晶はインターグロース結晶などと呼ばれ、ある一部の有機分子において報告はある (F. H. Herbst, *Acta Cryst. B* **2006**, *62*, 341–383)。しかし、そのほとんどが偶然発見された例であり、このような結晶を意図して作るのは困難である。なぜなら、一般に結晶が成長する過程で異種結晶同士は別々に結晶化するからである (分晶と呼ばれる)。錯体 **1** や **2** の様にインターグロース結晶が得られる一つの利点は、完全に同じ条件で 2 種の異なる結晶相の物性を評価できることである。具体的には、SEM を用いこのインターグロース結晶をイメージングすることで、チャージアップの大小の評価が可能になり、これによって 2 種結晶相の間における電気伝導度の評価が可能なる。

有機化合物は、一般に金属などに比べると電気伝導度が低いため、SEM 測定において高速の電子を照射するとその電子が試料の中で帯電してしまう。その結果、その試料の SEM 像が白くぼやけてしまう。そのため、一般的には有機化合物の SEM 観察においては伝導性の金属 (白金やオスミウム) を表面に蒸着して導電性を担保し観察を行う。これによって、試料表面における電気伝導度が十分高くなりチャージアップ (帯電) が抑制される。本研究では、チャージアップという現象を利用することで錯体 **1** と **2** の電気伝導度の評価を行うことにした。つまり、あえて金属蒸着を行わずに SEM 観察を行いチャージアップの程度を比較する。この時の試料が錯体 **1** や **2** のインターグロース結晶であれば、異なるそれぞれの結晶ドメインにおけるチャージアップの程度、つまり電気伝導度を比較することが可能になる。

図 2 は、錯体 **1** のインターグロース結晶である。この結晶は元々結晶全体が青色発光を示す単結晶であった。結晶の下側の一部に機械的刺激を印加し、1 時間後撮影したのが図 2 左の結晶である。一つの結晶において青と黄色の発光を示すドメインが観察されていることからこれはインターグロース結晶であるといえる。発光の観察を下の後、ただちに SEM 測定を行った。この時、金属蒸着は行っていない。得られた SEM 像を図 2 左から 2 番目に示した。この SEM 像では、結晶の上半分が白くなっておりこの部分においてより顕著なチャージアップが確認された。つまりこの部分は、電気伝導度が低い事を示している。この部分は元々の結晶ドメインであり、結晶の下の部分は相転移によって新たに形成した結晶ドメインである。つまり、機械的刺激によって電気伝導度が向上したことを示している。一方の、錯体 **2** のインターグロース結晶を図 2 右に示す。左半分が緑色発光で相転移前、右半分が弱い青色発光の相転移後の結晶ドメインである。このインターグロース結晶の SEM 像では (図 2 最も右の写真)、右半分のドメインにおいて顕著なチャージアップが観測された。つまり、相転移後に新たに形成した結晶ドメインにおいて電気伝導度が低くなっている。この結果は、錯体 **1** と全く逆である。

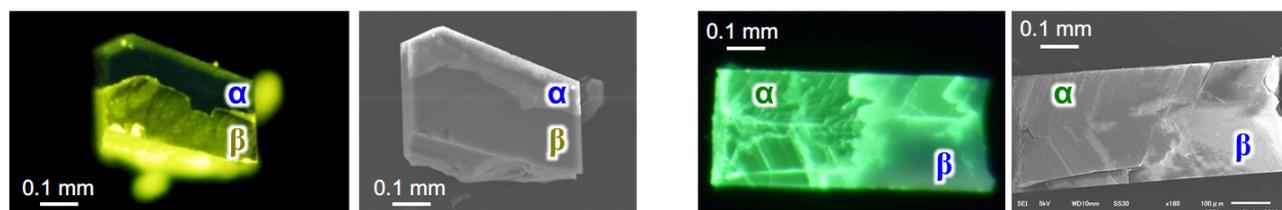


図 2 錯体 **1** のインターグロース結晶の蛍光顕微鏡写真 (一番左) と SEM 写真 (左から 2 番目)。錯体 **2** のインターグロース結晶の蛍光顕微鏡写真 (右から 2 番目) と SEM 写真 (一番右)。

錯体 **1** と **2** において、機械的刺激によって異なる電気伝導度の変化を与えた要因は、金原子間相互作用の形成が高い電気伝導度に対して重要なためだと考えられる。一般に固体中で起こる結晶相転移では、分子が密に詰まった環境で分子の再配列が必要なため質の低い結晶が得られると考えられている。対照的に、今回得られた成果では、錯体 **1** が相転移の結果、電気伝導度が向上している。この結果は、相転移によって結晶性の高い結晶相が新たに形成した事を示しており、その効果は結晶相転移によって質の低い結晶相ができてしまう効果よりも高いといえる。また、この様な定性的な比較が可能になった要因としてインターグロス結晶の調製が可能であることが重要であり全く同じ条件で撮影された SEM 画像を得ることを可能にしている。もしそうでないなら、2 つ結晶を準備し SEM 像を得る必要があるが、2 つの結晶の結晶性の違い、結晶のサイズ、基板との接触面積の大きさ、電子線の照射される量など、を考慮したうえで、チャージアップの評価を行う必要がある。

申請者は更に、閃光光分解法による時間分解マイクロ波伝導度測定 (Flash photolysis time-resolved microwave conductivity; FP-TRMC) 法によって、電気伝導度を調査した。FP-TRMC 法は、レーザー光照射によって材料に電荷を発生させ、この時のマイクロ波の吸収によって電気伝導度を評価する方法である。レーザーの照射とマイクロ波の吸収の測定は、完全に非接触で行うことができる点が大きな特徴である。一般的な電気伝導度の測定では、測定対象試料に金属などの電極を取り付け、電極間で電気を流し評価を行う。つまり、電極と試料との接触が不可欠である。この接触によって我々の使う材料は結晶相転移を起こしうる。そのため、特に相転移する前の結晶の評価に関してはこのポイントは重要であるため、本研究では FP-TRMC 法を採用した。図 3 は、錯体 **1** の 2 つの結晶相から得られた FP-TRMC シグナルを示している。FP-TRMC 方では、レーザー照射時間を 0 秒とし、この時の縦軸の値が電気伝導度の尺度となる。レーザー照射によって発生した電荷の時間の経過とともに次第に減衰することになる。図 3 左に示すように錯体 **1** では、機械的刺激を印加した後の結晶構造に対応する  $\beta$  相においてよく 1 桁高い電気伝導度が観測された。一方、図 3 右に示すように錯体 **2** では、機械的刺激を印加する前の結晶構造に対応する  $\alpha$  相において、約一桁高い電気伝導度が観測された。得られた結果は SEM 測定の結果とほぼ同様であり、FP-TRMC 測定によって電気伝導度が 10 倍程度も異なるということを示すことができた。

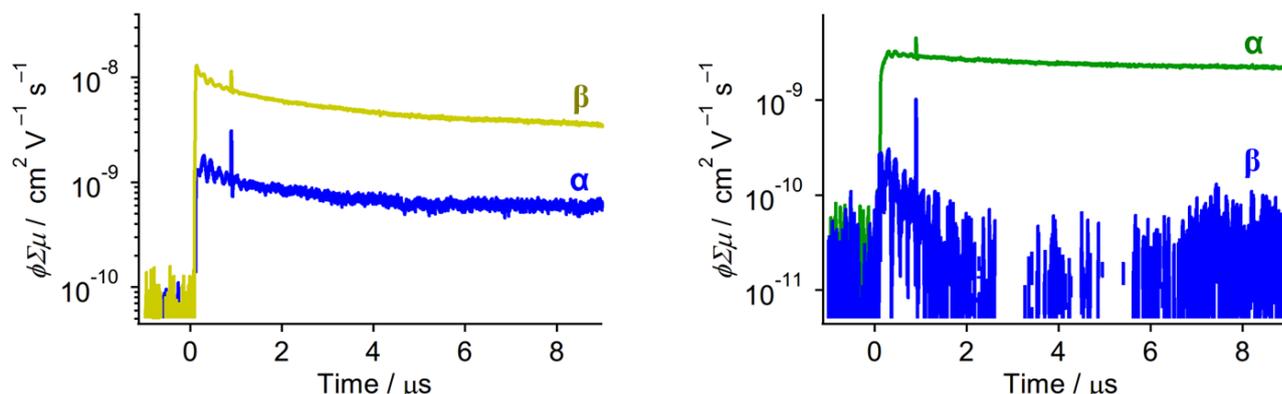


図 3 錯体 **1** (左図) と **2** (右図) の TRMC シグナル。  $\alpha$  相と  $\beta$  相が機械的刺激を印加する前後。

メカノクロミック分子に関して、発光特性に加えて電気伝導度も切り替わることがわかったのは今回が初めてのことである。この成果は Chem. Eur. J.誌に掲載され、審査員の高い評価を得たため、“Hot Paper”にも選ばれている (T. Seki, K. Sakurada, M. Muromoto, S. Seki, H. Ito, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 1968–1978)。その他にも、日本語の化学雑誌に研究紹介として取り上げられている (『化学』; 2016 年・5 月号・pp. 62–63)。メカノクロミック分子の報告は極めて近年活発であるが、同じ材料を電気伝導度を切り替え可能な電子材料へと展開できることはこれまで報告されていなかった。本研究助成によって達成された本研究を経て、今後は「メカノエレクトロニクス材料」の研究が発展していくものと期待される。