



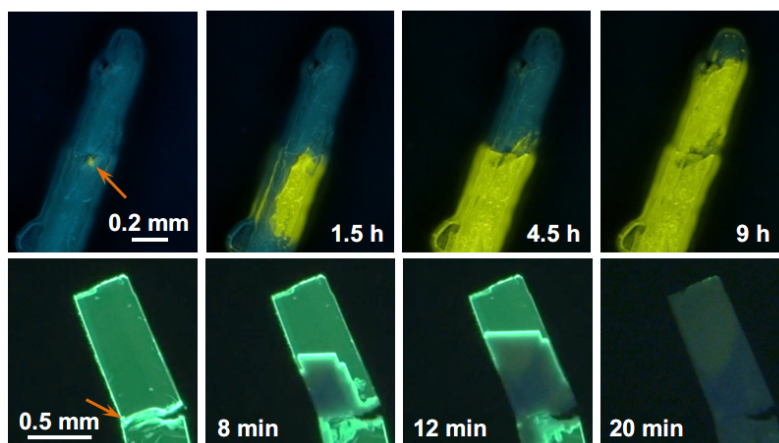
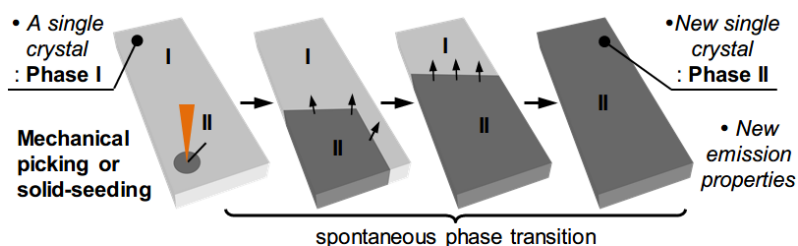
関 朋宏

北海道大学 大学院工学研究院 応用化学部門 助教

「特異な刺激応答性を示す固体発光材料の開発手法」

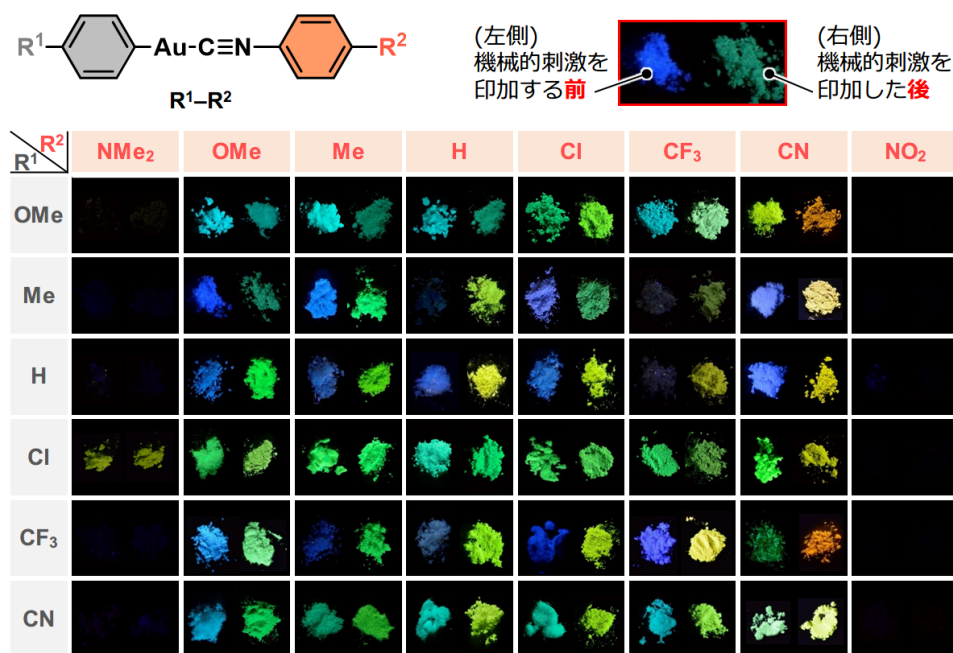
■ **はじめに** | 発光性メカノクロミズムとは、こする、つぶす等の機械的刺激の印加によって固体及び液晶材料のフォトルミネッセンス（発光）特性が変化する現象の事である。発光色が切り替わるメカニズムは、材料内部の分子配列の変化に起因している事が多い。分子配列の変化に伴い、分子間相互作用のパターンが切り替わり、励起エネルギーレベルが変化する場合にメカノクロミズムが起こる。この 10 年で研究の始まった比較的新しい研究分野であり、機械的刺激に対するセンサーやメモリー素子への応用が期待されている。一方多くのメカノクロミック分子では、発光の変化の鍵となる分子間相互作用を明らかにすることが困難な系が多い。その一つの要因は、多くのメカノクロミック分子が結晶－アモルファス相転移により発光が切り替わるためであり、その比率は 80%以上に及ぶ。アモルファス相は分子配列に秩序がなく、このとき分子が形成する分子間相互作用を明らかにする実験手法が限られてしまう。それ故、機能－構造相関の蓄積が課題とされており、この問題を克服できれば、メカノクロミズムという現象のより深い理解や合理的分子設計指針の確立につながり、応用研究へと一気に発展が期待される。

■ **単結晶－単結晶相転移に基づくメカノクロミズム** | 2013 年に申請者は、ある 2 つの金イソシアニド錯体が単結晶－単結晶相転移に基づきメカノクロミズムを示すことを報告した (**T. Seki et al. Nature Commun. 2013, 4, 2009**; **T. Seki et al. Angew. Chem. Int. Ed. 2013, 52, 12828**)。機械的刺激による分子配列変化の結果、アモルファス化することなく、始状態とは全く異なる単結晶を形成するという点で前例のない分子であった。2016 年には、この 2 つの分子の相転移挙動や熱物性、電気伝導特性などを体系的に調査し、更に詳細な機能－構造相関を報告した (**T. Seki et al. Chem. Eur. J. 2016, 22, 1968**)。我々



の報告の後、機械的刺激によって単結晶－単結晶相転移が誘起された例が 2 例あり、申請者らの報告も合わせ包括的に得られた知見を Review 論文として報告した (**T. Seki et al. Chem. Eur. J. 2016, 22, 4322**)。一方では、結晶－結晶相転移を示すメカノクロミック分子を開発する方法論は依然として未確立であった。

■ **スクリーニングアプローチ** | 結晶－結晶相転移を示す錯体を開発するべく、48 種の金錯体 **R¹-R²** を合成し 3 種のスクリーニング実験によって、目的の錯体を絞り込む手法を試みた。48 種の **R¹-R²** 錯体の粉末を紫外光下で撮影した写真を下図に示した。各パネルは、特定の置換基 **R¹** (縦の列)、および **R²** (横の列) を有する **R¹-R²** 錯体に対応している。各パネルの左右の写真は機械的刺激を印加前後の写真に対応している。発光色の観察及び、発光スペクトルの変化も別途評価し、最終的に 28 種の **R¹-R²** 錯体がメカノクロミズムを示す事を明らかにした。次に機械的刺激前後においていずれも結晶相を形成する錯体を探索した。評価の方法として、機械的刺激による発光変化の前後で粉末 X 線回折パターンを比較した。ほぼすべての錯体が、機械的刺激の印加によって結晶性の回折ピークがほぼ消失したためアモルファス化することが判明した。一方、**CF₃-CN** 錯体のみが機械的刺激の印加前後において結晶性の強い回折ピークを示し、結晶－結晶相転移を示すことを明らかにした。更には、対応する単結晶を作成し、機械的刺激による発光変化の前後で分子間相互作用のパターンがどのように切り替わったのかを評価することに成功した。この成果は *J. Am. Chem. Soc.* 誌に採択され (**T. Seki et al. J. Am. Chem. Soc. 2016, 138, 6252**)、*“JACS Spotlights”* と *“ACS Editor’s Choice”* にも選ばれた。



■ **謝辞** | 今回、日本化学会北海道支部奨励賞を与えて頂き、選考に携わった北海道支部の役員・事務局の皆様には感謝を申し上げます。本受賞に関して、実際に手を動かし実験に取り組んでくれた研究室の学生の皆様の努力と、研究室を主催する伊藤肇教授の協力にも感謝いたします。特に、48 種の錯体の合成や膨大な数の単結晶構造解析をやり遂げてくれた高松雄輝さんに深く感謝いたします。今後も、本奨励賞受賞を励みとして、化学会北海道支部の発展に与することができるよう努力する所存であります。