



Title	多色発光性メカノクロミズムを示す金イソシアニド錯体：面白い分子ほど手が掛かる
Author(s)	Seki, Tomohiro
Citation	化学と工業, 69(7), 588-589
Issue Date	2016-07-01
Doc URL	http://hdl.handle.net/2115/62333
Type	article
File Information	10_seki-3.pdf



[Instructions for use](#)

多色発光性メカノクロミズムを示す金イソシアニド錯体

面白い分子ほど手が掛かる

飛翔する
若手研究者

関 朋宏

北海道大学工学研究院応用化学部門 助教

金イソシアニド錯体 **1** は特異なメカノクロミック分子であり、機械的刺激の印加によって2段階の発光変化を示す。また、アセトンに懸濁させた後アセトンを自然蒸発させると、メカノクロミズムとは異なる2段階の発光変化を示す。つまり、固体状態で計4種の発光を示し、それらは相互に切り替え可能である。この魅力的な機能とは引き換えに、固体内部の分子配列の決定と発光が変化するメカニズムの解明は非常に困難であった。

はじめに

メカノクロミズムとは機械的刺激によって固体のフォトルミネッセンス特性が変化する現象のことである¹⁾。筆者らはアリアル金イソシアニド骨格を有する多くの錯体がメカノクロミズムを示すことを報告している。アリアル基への電子吸引性基・供与性基の導入や複核構造とすることでメカノクロミック特性が様々に変化することもわかっている²⁾。中でも錯体 **1** は、機械的刺激によって2段階の発光変化を示し、一方溶媒の添加によってこれとは異なる発光変化を示す。これほど、多くの発光変化を示すメカノクロミック分子は、ほぼ前例がなく2012年ごろから精力的にメカニズムの解明に取り組んだ。しかし、これを明らかにしその成果を報告できたのは2015年のことであった³⁾。メカニズムを解明する過程の困難さは筆者の印象に強く残っている。

ピリジン部位を持つ金イソシアニド錯体

ジイソシアニド架橋フルオロピリジン金錯体 **1** の粉末は、溶媒添加と機械的刺激によって4色の発光色が可逆的に切り替わる(図1)³⁾。合成直後に黄色発光相の粉末 **1Y** が得られる。アセトンに懸濁させると青色発光相の **1B** が得られ、アセトンの蒸発に伴い緑発光相の **1G** が得られた。**1G** に機械的刺激を印加すると、一旦黄色発光 **1Y** が

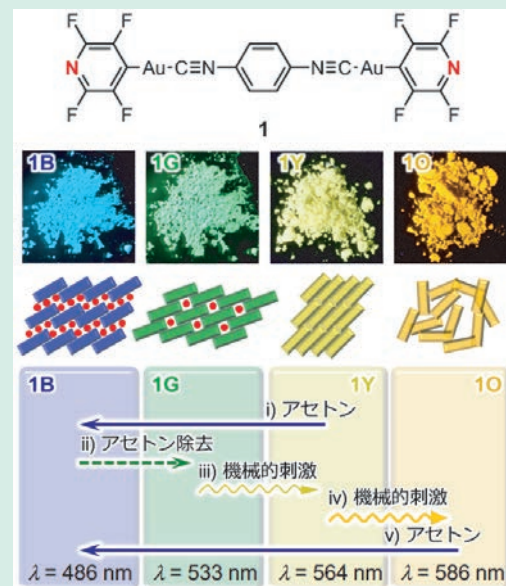


図1 錯体 **1** の構造式、粉末が発光する写真、固体構造の模式図 (**1** は長方形で、包接溶媒のアセトンは赤丸で表示)、相互に切り替える実験操作

再生し、さらに力を加えると発光が橙色の粉末 **1O** が得られた。**1G**、**1Y**、**1O** はいずれもアセトンに懸濁させることで **1B** に変化するので、発光変化は可逆的である。単結晶および粉末X線回折測定、NMRや熱分析測定の結果より、**1B**、**1G**、**1Y**、**1O** のすべての分子の配列が異なることを明らかにした。その構造情報より発光変化の鍵となる分子間相互作用を明らかにした³⁾。

上の記述と図1の内容は、論文完成の間にその内容を確定することができた。しかしこれを完成させる過程で、結晶構造の解析に苦戦し、上記にはない「赤色発光相」

を詳しく調べていたため、長い月日が経過してしまっただけで、その詳細を以下に述べる。

結晶構造解析と「幻」の赤色発光相

1) 1B, 1G, 1Y の結晶構造解析

錯体 **1** は 4 色もの発光を示すため、4 種の異なる分子配列の形成が予想された。しかし、**1** は結晶性が低くその構造解析は困難を極めた。**1** をアセトンから再結晶すると **1B** に対応する結晶が得られるが、これを溶液から取り出すと直ちに結晶性を低下させながら **1G** 相へ相転移してしまった。すぐに壊れてしまう **1B**、結晶性を下げながら形成する **1G** の構造解析を繰り返し検討した。その結果、**1B** はとにかく手際よく試料をセットし、**1G** は可能な限りゆっくりと **1B** から相転移させることで、比較的高い結晶性を保持できることがわかった(図2左)。しかし、残り数%の信頼度因子が下がり切らなかった。そこで、結晶構造解析の権威である東京工業大学の植草教授に共同研究を依頼した。結晶作成とX線回折測定のためのさらなる最適化を行っていただき、**1B** と **1G** の満足のいく構造解析に成功した。**1Y** に関しては、単結晶の作成はついに叶わず、植草教授に粉末未知結晶構造解析により詳細な構造を明らかにしていただいた。機械的刺激によって発光が変化した後相に関し粉末未知結晶構造解析に成功したのは **1** が初めての例である。アモルファスである **1O** を除くすべての相の詳細な構造情報が得られ、これを基に **1** の相転移の機構と発光の起源を明らかにすることができた³⁾。

2) 幻の 5 番目の相：赤色発光相の 1R

1 を合成した直後から、赤色に発光する粉末 (**1R** と呼ぶ、図2右) が得られることがわかっていたが、種々の検討の末 **1R** はピュアな状態ではないことがわかった。**1**



図2 1B, 1Gの単結晶と1Rの粉末の紫外光下の写真

の粉末にクロロホルムを添加し放置すると、赤色発光相の **1R** が得られた。ほかの相と同様、**1R** の結晶構造解析にも力を入れていたが、対応する単結晶はおろか微結晶すら得られない。そこで、粉末X線回折パターン測定に力を入れ始めたころ、「**1R** の赤色発光は分子の化学的分解に起因する」という予想外の事実が明らかになってきた。粉末X線回折測定を複数回行うと実験ごとに得られるパターンがわずかに変わった。最終的にはNMRと元素分析によって化学組成が変化している点を決め手と考え、**1R** は不純物の混入(+複数の結晶構造の共存)による発光であると結論づけ、論文のメインストーリーからは除外した。

おわりに

筆者らが研究する金錯体は、面白い物性を示すものほど、そのメカニズムを明らかにすることが難しい。錯体 **1** に関してメカニズムの解明に苦労した理由は、同じ錯体分子が、包接溶媒の有無も異なる複数の結晶構造を与えるので、それらを高い精度で作り分ける必要があったためである。さらに言えば、「複数」というのが「4」なのか「5」なのかも、手探りで実験を進める必要があった。実験を担当した尾崎くん、大倉くんがこの困難な研究課題に諦めずに向き合ってくれたおかげで、たった1つの化合物の4種の固体構造(しかも相互に切り替え可能!)をほぼ完全に明らかにすることができた。多色発光性のメカノクロミック分子の報告は数例しかなく⁴⁾、中でもすべての相の詳細な結晶構造解析に基づき、発光変化のメカニズムを議論できる例は少ない。筆者はこのほかにも現在進行形で、「物性は面白いが調べるのが困難」な錯体と向き合っている。

- 1) Y. Sagara, T. Kato, *Nat. Chem.* **2009**, *1*, 605.
- 2) T. Seki, Y. Takamatsu, H. Ito, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 6252.
- 3) T. Seki, T. Ozaki, T. Okura, K. Asakura, A. Sakon, H. Uekusa, H. Ito, *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 2187.
- 4) Z. Ma, Z. Wang, M. Teng, Z. Xu, X. Jia, *Chem Phys Chem* **2015**, *16*, 1811.

© 2016 The Chemical Society of Japan



せき・ともひろ
北海道大学大学院工学研究
院応用化学部門。
Division of Applied
Chemistry, Faculty of
Engineering, Hokkaido
University.
060-8628 北海道札幌市北
区北 13 条西 8 丁目
Kita 13 Nishi 8 Kita-ku,
Sapporo, Hokkaido, 060-
8628, Japan
E-mail: seki@eng.hokudai.
ac.jp