



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	金属間相互作用の増強が鍵となる光誘起結晶相転移とPhotosalient効果
Author(s)	関, 朋宏; 伊藤, 肇
Citation	日本結晶学会誌, 57(4), 226-232 https://doi.org/10.5940/jcrsj.57.226
Issue Date	2015
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/59810
Type	journal article
File Information	Seki-JCSJ(57).pdf



金属間相互作用の増強が鍵となる光誘起結晶相転移と Photosalient 効果

北海道大学大学院工学研究院・フロンティア化学教育研究センター 関 朋宏, 伊藤 肇

Tomohiro SEKI and Hajime ITO: Photoinduced Crystalline Structure Change and Photosalient Effect through Strengthening Metallophilic Interaction

We report the first photoinduced single-crystal-to-single-crystal (SCSC) phase transition of a gold complex **1** that involves strengthening of intermolecular aurophilic interactions. This is also the first solid state photochromism of gold complexes. Upon UV irradiation, blue-emitting crystals **1B** of aryl gold(I) isocyanide complex **1** transform into the weakly yellow-emitting crystals **1Y**. X-ray diffraction analyses exhibit that the phase transition proceeds in an SCSC manner. After phase transition from **1B** to **1Y**, the intermolecular Au...Au separation decreases from 3.5041 (14) to 3.2955 (6) Å, resulting in a red-shifted emission. The photoinduced strengthening of the aurophilic interactions in the excited state initiates the change in the crystal structure from **1B** to **1Y**. Moreover, crystal **1B** showed a photosalient effect: the **1B** crystals jump upon irradiation with strong UV light owing to the phase transition into **1Y**. The photoinduced strengthening of aurophilic interactions in the crystal generate the sudden mechanical movement of the crystal.

1. はじめに

フォトクロミック分子は、光照射によって固体やその溶液の色が変化する分子の総称である。¹⁾ アゾベンゼンやジアリールエテンは、代表的なフォトクロミック分子であり、紫外光の照射によって光異性化することで色調変化を示す。可視光の照射や温度変化によって逆異性化が進行する場合には、色調は可逆的に変化する。フォトクロミック分子の色調が変化する要因は、光異性化に伴い異性体間で分子構造が変化するためである。同じ分子でも異性体同士は、吸収波長が異なるため光異性化により色調が変化する。

フォトクロミック分子の光異性化は、一般的に固体中と比較して溶液中において進行しやすい。その理由は、溶液中で分子を均一に分散させることで、照射した光が系全体の分子を効率良く励起できるためである。また、溶液中の分子は比較的自由なコンフォメーション変化が可能のため、光異性化で重要となる化学結合の変化を起こしやすいことも要因として挙げられる。以上の理由から溶液中で光異性化を示すフォトクロミック分子が数多く報告されているが、一方で、固体状態でも光異性化が進行する系は少ない。

固体状態でフォトクロミズムが進行する系では、分子の光異性化（分子構造の変化）に伴い、結晶構造やさまざまな物性が変化する。このような系の中で最も有名な研究の1つとして、入江先生らが*Nature*に報告したジアリールエテン結晶の研究が挙げられる（図1）。²⁾ ジア

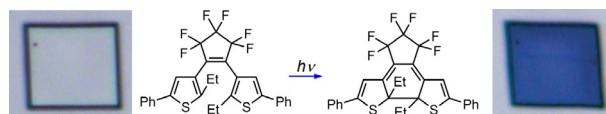


図1 ジアリールエテン誘導体結晶のフォトクロミズム。(Photochromism of the crystal of diarylethene derivative.)

リールエテン誘導体の開環体からなる無色の結晶に対して、365 nmの紫外光を照射すると結晶が紫色に着色し、結晶外形が変形する。これらの変化は、結晶内でもジアリールエテン分子が開環体へと光異性化し、さらに結晶構造が変化したことに由来している。このほかにもアゾベンゼン、³⁾ スチルベン、⁴⁾ スピロピラン⁵⁾ などからなる有機結晶において、固体中でフォトクロミズムが進行し結晶構造変化を誘起する系が知られている。光応答性を示す結晶材料では、結晶構造の変化に伴い結晶外形の変形や屈曲する結晶なども知られ、⁶⁾ アクチュエーターへの応用に期待がもたれている。しかし、分子デザインのバリエーションは多くはなく、光異性化挙動のよく知られているフォトクロミック分子が導入された結晶の報告が多くを占めている。すなわち、光照射により分子内／間で生じる化学結合を変化させ、結晶構造とその物性を切り替える分子デザインが多い。

2. 金原子間相互作用とその光応答特性

金原子間相互作用は光励起によってその結合の強さ

が増強し、金原子間距離が短くなることが知られているため、金錯体は光応答性材料への応用が可能と言える。⁷⁾ 図2に金原子間相互作用の形成の模式図、また対応するエネルギー準位、励起状態における変化をまとめた。金原子間相互作用は、非共有結合性の相互作用である分散力的一种である。2つの金原子が、約3.5 Å (金原子のファンデルワールス半径の約2倍に相当) よりも近づいた場合に、金原子間における吸引的な相互作用が顕著になる。金原子の顕著な相対論効果によって、通常のファンデルワールス力よりも結合の力は大きく、水素結合と同程度に達すると言われている。配位子の種類にもよるが、金錯体のHOMOは一般に、金原子の5d_z²軌道によって形成されている[図2(i)]。溶液中や結晶格子内で、金錯体が金原子間相互作用を形成するときHOMOが分裂し、dσとdσ*軌道が新たに形成される[図2(ii)]。これら新しく生成した軌道は、それぞれ結合性および反結合性の性質をもっている。このとき、HOMOは反結合

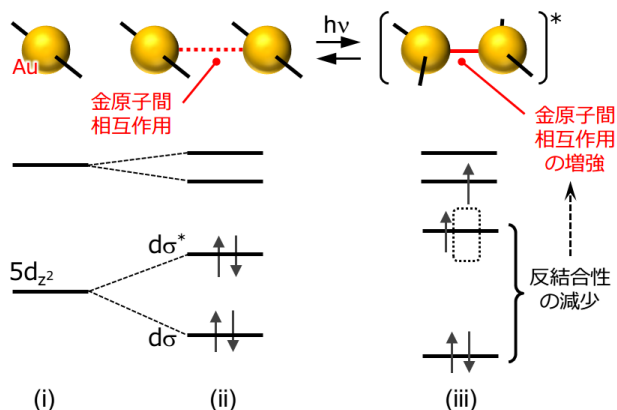


図2 金原子間相互作用とその簡略化した軌道準位の模式図。(Schematic representation of aurophilic bonds and their simplified orbital levels.) 金原子間相互作用の形成は軌道の分裂を誘起し、結合性軌道dσと反結合性軌道dσ*が形成される(ii)。また、これを励起すると、反結合性のdσ*軌道(HOMO)から1電子遷移し金原子間相互作用は増強する(iii)。

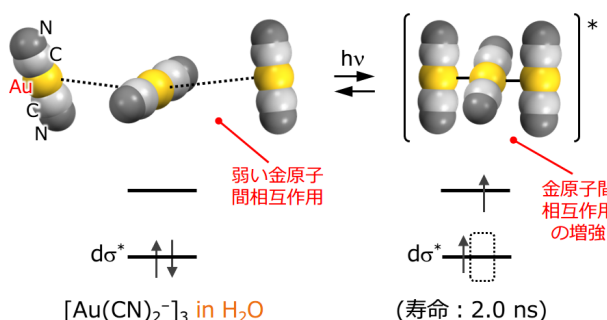


図3 [Au(CN)₂]₃錯体の金原子間相互作用が励起状態で増強される模式図。(Schematic representation of the relaxation pathway upon photoirradiation of [Au(CN)₂]₃ complexes.) 詳細は文献⁷⁾を参照。

性のdσ*軌道となる[図2(ii)]。金原子間相互作用を形成する前と比べ、HOMOはエネルギー的に不安定化し、その結果バンドギャップが小さくなる。そのため、金錯体が金原子間相互作用を形成すると、吸収や発光波長の長波長化が観測されることが一般的である。⁷⁾

さらに、金原子間相互作用を形成した金錯体は励起状態において興味深い挙動を示すことが知られている。金原子間相互作用を形成した金錯体を光励起すると、HOMOの電子が1電子励起される[図2(iii)]。基底状態においてこの電子は、反結合性を示していた。つまり、この電子が光励起されることで形成する励起状態では、金原子間の反結合性が減少することになる。すなわち結合性が上昇するため、金原子間に引力が働く。その結果、励起状態において金原子間距離が短くなり、金原子間相互作用が増強することが知られている。励起状態における金原子間相互作用の増強は、理論計算によって詳細に検討がなされ複数の論文で報告されている。⁸⁾ その一方で、光励起に伴う金原子間相互作用の増強が実験的に観測された例はほとんどない。例えば理化学研究所の田原教授らのグループは、[Au(CN)₂]₃錯体の水溶液中での時間分解発光スペクトル測定を行い、420 nmに寿命2.0 nsの励起種由来の発光を観測した(図3)。筆者らはこの励起種が、励起状態において[Au(CN)₂]₃錯体の金原子間相互作用が増強された過渡種であると報告している。さらにごく最近になって、高エネルギー加速器研究機構の足立教授らも、放射光を用いて[Au(CN)₂]₃錯体の水溶液の励起状態を詳細に調査し、金原子間相互作用の形成や増強過程のダイナミクスについて報告している。⁹⁾ しかし[Au(CN)₂]₃錯体では、励起状態の過渡種として金属間結合の増強が観測されており、光照射をやめると金属間結合が増強されていない元の基底状態に戻ってしまう。その他の金属錯体でもこれと同様の現象が報告されている。白金やロジウム、イリジウムからなる金属錯体も光励起によって過渡的に金属間相互作用が強くなることが知られているが、¹⁰⁾ 光励起をやめるとその結合の増強は保持されない。これは多くの場合、分子が自由に動ける溶液中において、金属間相互作用の増強が観測されていることが1つの要因であると言える。そんな中われわれは最近、金(I) イソシアニド錯体1(図4)が、光励起によって金原子間相互作用を増強させ、金原子間相互作用が増強された新しい結晶相へ転移することを見出したので、詳しく解説する。

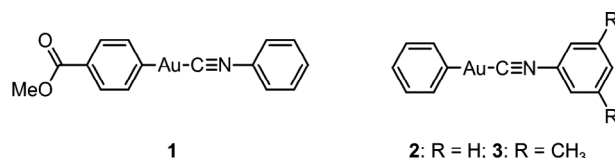


図4 錯体1~3の構造。(Structures of 1~3.)

3. 金イソシアニド錯体1の光誘起結晶相転移

3.1 アリール金イソシアニド錯体

われわれは、2008年頃から金イソシアニド錯体の発光性メカノクロミズムに関し、精力的に研究を行ってきた。¹¹⁾メカノクロミズムとは、機械的な刺激を印加することで固体の発光色が変化する現象のことである。¹²⁾発光の変化は、機械的な刺激の印加によって結晶構造が変化し分子間相互作用のパターンが切り替わることに由来している。われわれの研究室では、数多くのアリール金イソシアニド錯体誘導体が発光性メカノクロミズムを示し、機械的刺激の印加によって発光特性の異なる新しい結晶構造へ切り替わることを報告している。¹³⁾特に近年、われわれの合成した金イソシアニド錯体2や3が、機械的刺激をトリガーとして単結晶-単結晶相転移を示し発光特性が変化することを報告している。¹⁴⁾機械的刺激は一般的に結晶の外形や結晶内部の秩序ある分子配列を乱してしまうような外部刺激である。しかし2や3に対しては、単結晶間の相転移を誘起できるため、大変珍しい現象であり過去に報告例もなかった。一方錯体1においては、強度の強い紫外光を照射することで単結晶-単結晶相転移を示すことを見出した。種々の測定の結果、励起状態における金原子間相互作用の増強が、この結晶相転移の鍵であることが明らかとなった。¹⁵⁾本稿では、1の光誘起結晶相転移とそのメカニズム、およびこれに伴う結晶のジャンプ(Photosalient効果)に関し詳細に述べる。

3.2 金イソシアニド錯体1の紫外光照射に伴う結晶相転移

錯体1は、暗所での再結晶により弱い青色発光単結晶を得ることができる(これを1Bと呼ぶ、図5左)。1Bの発光の絶対量子収率 Φ_{em} は、2.2%であった。励起光を370 nmとして測定した発光スペクトルを図6に示す(青実線)。発光極大波長($\lambda_{em,max}$)は、448 nmに観測された。450 nmの発光の減衰プロファイルは、三次でフィッティングすることができた。平均の発光寿命 τ_{av} は、34.2 μ sであった。590 nmの発光をモニターした1B

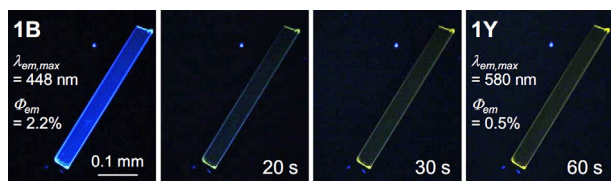


図5 錯体1Bの1Yへの光誘起単結晶-単結晶相転移。(A series of photographs of the SCSC phase transition from 1B to 1Y induced by strong photoirradiation (367 nm, approx. 100 mW·cm⁻²) taken under excitation at 365 nm.)

の励起スペクトルを青点線で示しており、371 nmに極大をもち、400 nm以上の可視域ではほとんど吸収は見られなかった。

1Bの単結晶を作製し、X線結晶構造解析を行った。空間群は、P1であった [$R_1 = 8.67\%$, $wR_2 = 24.96\%$, GOF = 1.106, $a = 7.381(2)$ Å, $b = 11.755(2)$ Å, $c = 15.940(3)$ Å, $\alpha = 102.912(5)^\circ$, $\beta = 92.025(5)^\circ$, $\gamma = 100.595(5)^\circ$, $Z = 4$, $V = 1320.8(4)$ Å³, $d = 2.189$ g·cm⁻³] (図7)。1Bの信頼度因子(R_1 や wR_2)は比較的精度が悪いが、この要因は結晶化やX線回折測定の際に室内光に含まれる微弱な紫外線の照射によって、結晶の一部が1Yへ相転移したためだと考えられる。また、X線結晶構造解析のデータからは、溶媒の包摂を示すような残存電子密度は観測されなかった。溶媒を包摂していないことは、元素分析、熱分析、¹H NMR測定の結果からも支持されている。結晶

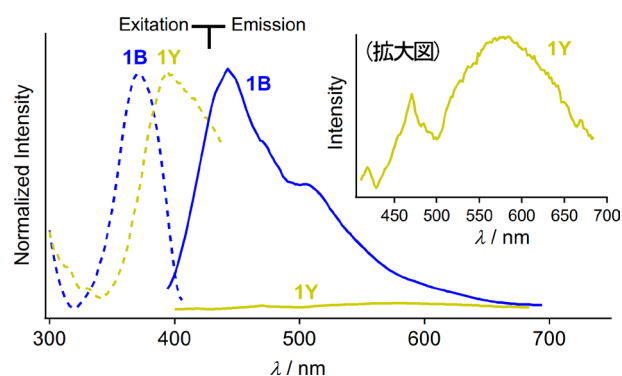


図6 1Bと1Yの励起・発光スペクトル。(Excitation and emission spectra of 1B and 1Y.) 青・黄色点線: 1B (モニター波長: 450 nm)と1Y (モニター波長: 590 nm)の励起極大強度で規格化した励起スペクトル。青・黄色実線: 1B (励起波長: 370 nm)と1Y (励起波長: 390 nm)の発光スペクトル(吸収スペクトルの強度を基に規格化)。Inset: 1Yの発光スペクトルの拡大図。編集部注: カラーの図はオンライン版を参照下さい。

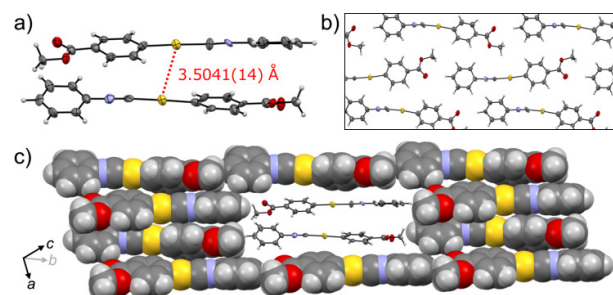


図7 1Bの単結晶構造。(The single-crystal structure of 1B.) a) ダイマーユニットのORTEP図。b) 金原子間結合の水平方向から見たパッキング構造のORTEP図。c) 金原子間結合の垂直方向から見たパッキング構造のCPKモデル図。中心のダイマーのみORTEP図で表記。

内には、結晶学的に独立した2つの錯体**1**がパッキングしている。分子内の2つのベンゼン環の2面角は、それぞれ26.76°および56.04°であった。この2つの分子が、Head-to-tail型のダイマーユニットを形成している。ダイマー内の分子間の金原子間距離は、3.5041(14) Åであり、比較的弱い金原子間相互作用を形成していることがわかった。このダイマーはさらに積層し一次元カラム構造を構築し、隣接するカラムとシート状に配列し結晶構造を作っている。

1Bに対して、強い紫外光を照射すると発光色が徐々に変化し、弱く黄色発光する結晶**1Y**が得られた(図5)。このとき用いた光源は、高圧水銀灯であり、発光極大が367 nm、結晶表面での光の強度は約100 mW・cm⁻²である。60 s間の光照射によって**1B**の青色発光は徐々に変化し非常に弱い黄色発光へ変化した(図5)。光照射後に得られる結晶を**1Y**と呼ぶことにする。光照射に伴い、結晶は黄色に変色したが、外観の透明性は保持されていた。減光フィルターを用い、紫外光強度を5 mW・cm⁻²程度まで減少させても、**1B**の発光色は変化するが、10分以上の光照射時間を要する。**1Y**の発光は、非常に弱く Φ_{em} は、0.5%であった。発光スペクトルの発光極大 $\lambda_{em,max}$ は580 nmである(図6黄色実線)。**1B**の発光極大に比べ、132 nmの長波長シフトを示した。また励起スペクトル(図6黄色点線)の極大波長も、光照射によって23 nmの長波長シフトを示した。580 nmの発光減衰プロファイルは二次でフィッティングでき、 τ_{av} は0.685 μ sであった。これは、**1B**の τ_{av} よりも50倍程度短い。

1YのX線回折測定の結果、**1B**は光照射によって単結晶→単結晶相転移を示していることが明らかとなった。われわれは、あらかじめ単結晶構造解析に成功した**1B**の結晶を複数用意し、上記条件で紫外光を照射し**1Y**とした後、再びX線回折測定を試みた。その結果、単一の結晶を用いても、光照射の前後で**1B**と**1Y**がともに単結晶性を保持していることが再現性良く確かめられた。単結晶**1Y**の空間群は $P\bar{1}$ であった [$R_1 = 5.42\%$, $wR_2 = 13.30\%$, $GOF = 1.045$, $a = 6.0552(5)$ Å, $b = 7.0297(6)$ Å, $c = 15.969(2)$ Å, $\alpha = 96.315(3)^\circ$, $\beta = 93.979(3)^\circ$, $\gamma = 90.279(3)^\circ$, $Z = 2$, $V = 673.9(1)$ Å³, $d = 2.145$ g・cm⁻³] (図8)。残存電子密度の強度は十分に低く、溶媒の包摂はない。元素分析、熱分析、¹H NMRの結果もこれを支持している。**1Y**は、Head-to-tail型のダイマー構造を形成しており、さらにこれらが積層したカラム構造の配列によりシート構造を作っていた。以上の結晶構造の特徴は**1B**と類似しているが、以下の2点において大きく異なっている。第1に、分子が大きく屈曲している。分子内の2つのベンゼン環を連結する金イソシアニド部位が**1B**ではほぼ直線である一方、**1Y**では大きく屈曲している。また2点目として、金原子間距離の減少が挙げられる。**1Y**

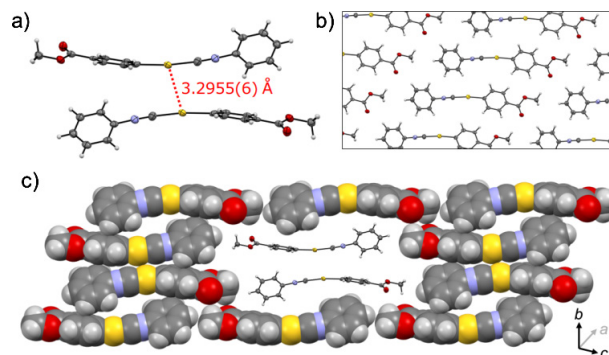


図8 **1Y**の単結晶構造。(The single-crystal structure of **1Y**.) a) ダイマーユニットのORTEP図。b) 金原子間結合の水平方向から見たパッキング構造のORTEP図。c) 金原子間結合の垂直方向から見たパッキング構造のCPKモデル図。中心のダイマーのみORTEP図で表記。

の金原子間距離は、3.2955(6) Åであり、**1B**に対して約0.2 Å減少した。つまり結晶相転移によって金原子間相互作用がより増強しており、発光の長波長シフトの要因であると言える。また、分子の屈曲は、エネルギー的に不利と考えられるが、これは比較的結合力の高い分子間相互作用である金原子間相互作用の形成によって、補償されていると考えられる。

3.3 励起状態における金原子間相互作用の増強を利用した光誘起結晶相転移

われわれは、錯体**1**の光誘起結晶相転移(**1B**→**1Y**)に関し種々のコントロール実験を行い、この現象が**1B**結晶の光励起が必須の現象であることを確かめた。始めに、結晶を加熱しても**1B**→**1Y**の相転移が進行しないことを確かめた。**1B**と**1Y**を大気下で加熱すると、ともに約120℃で分解し、その過程で発光色の変化などは観測されなかった。DSC測定を行ったところ、それぞれ121℃、120℃で分解に対応する吸熱ピークが観測され、そのほかにはいっさいピークが観測されなかった。**1B**→**1Y**の光誘起結晶相転移の過程をサーモグラフィカメラで観測すると、光照射による温度上昇は2℃以下であった。以上の実験データより、加熱によって結晶相転移が進行しないことが確かめられた。次に光源として可視光である435 nm (200 mW・cm⁻²)を用いた場合に、光誘起結晶相転移が進行しないことも確かめた。励起スペクトルより、この波長領域で**1B**は吸収をもたないことがわかっている。つまりこれらの結果は、**1B**→**1Y**の光誘起結晶相転移が**1B**の光励起状態を経由し進行していることを示している。

種々の条件で行った量子化学計算に基づいて、**1B**→**1Y**の光誘起結晶相転移が、励起状態における金原子間相互作用の増強により誘起されていることを明らかにした。結晶全体の量子化学計算は、計算コストが高すぎ

るため、われわれは**1B**の単結晶構造から再近接したダイマーを抽出し、このモデル構造のDFT計算(PBEPBE/SDD)を種々条件で行った。まずは一点計算を行い、**1B**ダイマーの分子軌道を求めた。図9(i)下に示すように、ダイマーのHOMOには金原子間にノードが分布しており、反結合性の性質を有していることを示している。これは図2(ii)に示すような、一般的に金原子間相互作用を形成した際に見られる分子軌道の特徴を、**1B**も有していることを示している。次に同じ**1B**のダイマーを初期構造とし、真空条件で全体のスピンをトリプレットに指定して構造最適化し、**1B**ダイマーの3重項励起状態の最適化構造のモデル**1T_{Opt}**を得た。**1B**のダイマーから得られた最適化構造**1T_{Opt}**を図9(ii)に示す。Head-to-tail型のダイマー構造は維持されているものの、分子内のベンゼン環を連結している金イソシアニドユニットが大きく屈曲している。またこれに伴い、金原子間距離が2.86 Åに減少している。以上の結果より、**1B**のダイマーユニットは、光励起により3重項状態となると金原子間距離が短くなり、金原子間相互作用が増強することが明らかとなった。この要因は、図2で説明したように、反結合性のHOMOを占めていた電子の励起による金原子間相互作用の増強に対応している。しかも**1T_{Opt}**の構造は、**1Y**の結晶構造から抽出したダイマーの構造[図9(iii)上]と類似している。すでに述べたようにここで得られた計算結果は、単結晶構造から抽出したダイマー構造を初期構造とし、真空条件の量子化学計算により得られている。そのため、**1B**の結晶格子に束縛されたダイマー内でこれとまったく同じ構造変化が起きることを主張できるものではない。しかし、**1B**の結晶格子のダイマー内では、光励起により金原子間相互作用が増強し、**1Y**のダイマーと似た構造に変化するような相互作用が働きうることを

示している。以上より、金原子間に働く吸引的な相互作用によって**1B**全体の分子の再配列が進行し**1Y**へと光誘起結晶相転移が進行したと考えている。金属間の相互作用を光照射によって増強させ、結晶相転移を誘起した例は過去に報告がない。

3.4 Photosalient効果

錯体**1**の光誘起結晶相転移のメカニズムの解明を試みている過程で、この錯体がPhotosalient効果と呼ばれる興味深い現象を示すことを見出した。Salient効果とは、外部刺激に誘起された結晶構造の変化に伴い結晶がジャンプする現象のことである(図10)。¹⁶⁾ Salient効果が起こる要因は、結晶に対して特定の外部刺激を与えることで結晶内部の分子配列が変化し、結晶内にひずみが生じることに由来する。このひずみのある瞬間一気に外部にリリースすることで、瞬発的に機械的な力が生じ結晶が宙を舞う。外部刺激に温度変化を用いた場合にThermosalient効果、光を用いた場合にPhotosalient効果と呼ばれる。Salient効果を示す有機結晶はこれまでに20例足らずしか知られておらず、¹⁷⁾ 珍しい現象である。中でもPhotosalient効果は例が少なく、錯体**1**以前にはPhotosalient効果を示した結晶の報告は、筆者らの知る限り4例しかない。

錯体**1**は、約400 mW・cm⁻²の強い紫外光(367 nm)を照射した際に結晶がジャンプするPhotosalient効果を示した。図11に示すように、約400 mW・cm⁻²の紫外光を

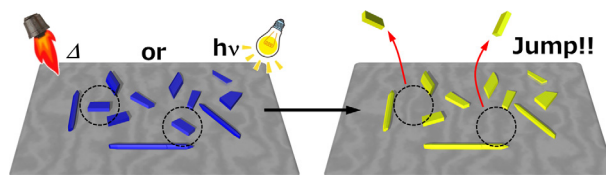


図10 Salient効果の模式図。(Schematic representation of salient effect.)

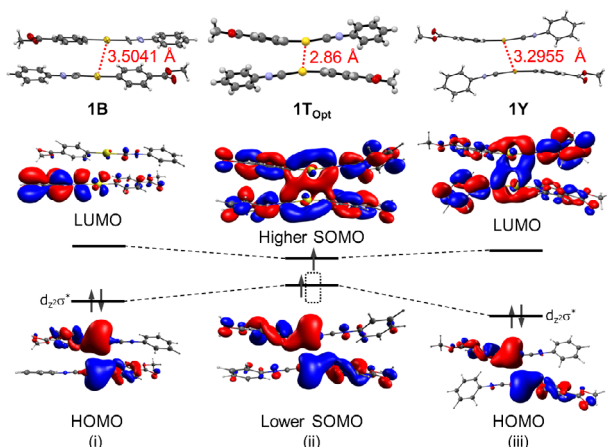


図9 **1B**, **1T_{Opt}**, **1Y**の構造, およびフロンティア軌道エネルギー準位図と対応する分子軌道の比較。(Comparison of the structures and frontier orbital levels and the corresponding molecular orbitals of **1B**, **1T_{Opt}**, and **1Y**.)

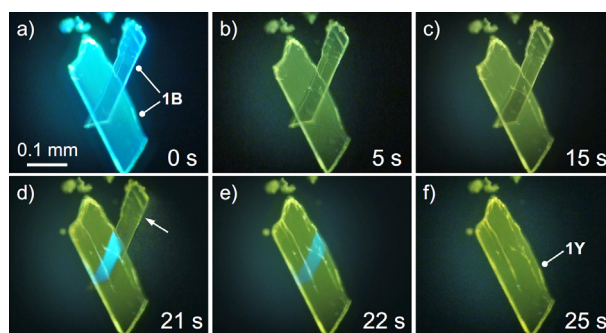


図11 錯体**1**のPhotosalient効果の写真。(A series of photographs of the photosalient effect of **1B** through the transformation into **1Y** induced by strong photoirradiation (367 nm, approx. 400 mW・cm⁻².) ジャンプする直前の結晶をd)の矢印で示す。

1Bの結晶に照射すると、5秒程度で発光の色が青から黄色に変化した(図11a, b)。発光色の変化は、結晶表面で**1B**から**1Y**への結晶相転移が進行していることを示している。さらに光照射を続けるとひびが入り(図11c)、21秒後に図11dの矢印で示した結晶がジャンプした。残念なことに錯体**1**に関しては、すべての**1B**結晶が上記の条件でPhotosalient効果を示すわけではない。ジャンプする**1B**結晶は全体のわずか1%のみであった。しかし、全体の80%の結晶で紫外光照射によってひびが入り、20%の結晶は割れて2つ以上の小さな結晶の破片となった。このような挙動の違いは、同じバッチ内で再結晶された結晶間においてさえ、結晶性の程度に違いがあることを示している。既報のSalient活性分子も、結晶のジャンプだけでなく、結晶の外形にひびが入り、あるいは結晶が割れる現象が観測されている。¹⁶⁾**1**のPhotosalient効果は、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ることにより誘起されている。既報のPhotosalient活性分子では、ジアリールエテンやオレフィンの光環化反応によって結晶内の分子の共有結合が組み替り、その結果結晶全体の相転移が誘起され、Photosalient効果を示している。一方、**1**のように共有結合の形成や切断が起こることなくSalient効果を示す系はこれまでに報告されていない。

1がPhotosalientを示す前後の結晶構造(**1B**と**1Y**)の特徴は、Salient活性な分子に見られる典型的な結晶構造とよく一致している。ニューヨーク大学アブダビ校のNaumovらは、Salient効果に関してきわめて精力的な研究を近年展開している。¹⁶⁾彼らは、Salient効果のメカニズムや分子レベルの配列・相互作用との関連を包括的に考察すべく、既報のThermosalient活性な分子の再調査を徹底的に行い、単結晶X線構造解析、熱分析、ハイスピードカメラを用いたジャンプ現象の詳細な観察結果を報告している。これらを基に、Salient活性分子に共通する結晶構造の特徴を以下のようにまとめている。Salient効果が起こる前後に結晶相転移が起こるが、その前後の結晶構造は互いに非常によく似ており、分子の空間的な相対位置がわずかにしか変わらない。これは一般にマルテンサイト変態と呼ばれる。それゆえ、空間群は変わらず、1分子当たりの単位胞体積 V/Z の変化 $\Delta V/Z$ も非常に小さく、すべての報告例で $\Delta V/Z < 25 \text{ \AA}^3$ を満たす。また、特定の方向の格子長がわずかに伸長し、その他の格子長がわずかに収縮するという異方的な結晶格子サイズの変化が生じる。その結果、分子配列変化に伴い局所的に発生する微小なひずみが、結晶内で全体として打ち消しあうことなく外部に放出されると提案している。錯体**1**もNaumovらが考察したSalient活性分子に共通の結晶構造の特徴をすべて満たしている。空間群は $P\bar{1}$ で不変であり、 $\Delta V/Z = 6.8 \text{ \AA}^3$ と非常に小さい。また、異方的な格子軸

長の変化を示す。錯体**1**は、分子内／間で生じる化学結合の変化を伴わない初めてのPhotosalient活性な分子であるが、Naumovらが考察したSalient効果を示す結晶の必要条件の多くを満たしており、彼らの考察の一般性を裏付ける1つの例である。

4. おわりに

本稿では、金イソシアニド錯体**1**の金原子間相互作用の増強を伴う光誘起単結晶－単結晶相転移に関し概説した。相転移の前後で金原子間距離が短くなり、金原子間相互作用が増強され、明確な発光スペクトルの長波長化が観測された。光照射に伴う金属間結合の増強をトリガーとして、結晶構造相転移を導いた初めての例である。また、より光密度の高い紫外光を用い錯体**1B**を励起すると、結晶構造相転移に伴い結晶がジャンプするPhotosalient効果を示した。錯体**1**はPhotosalient効果を示した5例目の分子であり、共有結合の形成や切断を含まない初めての例である。一般的に、光応答性の結晶材料をデザインする際には、アゾベンゼンやジアリールエテンのようなフォトクロミック分子からの誘導が広く適用されている。本稿で紹介したように、金属間相互作用において特有な光応答性を利用することで、今後新規な光応答性の固体材料の開発が進展すると考えられる。

文 献

- (a) J. Zhang, Q. Zou and H. Tian: *Adv. Mater.* **25**, 378 (2013); (b) M. Irie, T. Fukaminato, K. Matsuda and S. Kobatake: *Chem. Rev.* **114**, 12174 (2014).
- S. Kobatake, S. Takami, H. Muto, T. Ishikawa and M. Irie: *Nature* **446**, 778 (2007).
- O. S. Bushuyev, A. Tomberg, T. Friscic and C. J. Barrett: *J. Am. Chem. Soc.* **135**, 12556 (2013).
- J. W. Chung, S.-J. Yoon, B.-K. An and S. Y. Park: *J. Phys. Chem. C* **117**, 11285 (2013).
- S. Iyengar and M. C. Biewer: *Cryst. Growth Des.* **5**, 2043 (2005).
- N. K. Nath, L. Pejov, S. M. Nichols, C. Hu, N. Saleh, B. Kahr and P. Naumov: *J. Am. Chem. Soc.* **136**, 2757 (2014).
- (a) A. L. Balch: *Gold Bull.* **37**, 45 (2004); (b) P. Pytko: *Angew. Chem., Int. Ed.* **43**, 4412 (2004); (c) V. W. Yam and E. C. Cheng: *Chem. Soc. Rev.* **37**, 1806 (2008).
- (a) G. Cui, X. Y. Cao, W. H. Fang, M. Dolg and W. Thiel: *Angew. Chem., Int. Ed.* **52**, 10281 (2013); (b) H. H. Patterson, S. M. Kanan and M. A. Omary: *Coord. Chem. Rev.* **208**, 227 (2000).
- (a) M. Iwamura, K. Nozaki, S. Takeuchi and T. Tahara: *J. Am. Chem. Soc.* **135**, 538 (2013); (b) K. H. Kim, J. G. Kim, S. Nozawa, T. Sato, K. Y. Oang, T. W. Kim, H. Ki, J. Jo, S. Park and C. Song: *Nature* **518**, 385 (2015).
- (a) K. Haldrup, T. Harlang, M. Christensen, A. Dohn, T. B. van Driel, K. S. Kjaer, N. Harrit, J. Vibenholt, L. Guerin, M. Wulff and M. M. Nielsen: *Inorg. Chem.* **50**, 9329 (2011); (b) R. M. van der Veen, C. J. Milne, A. El Nahhas, F. A. Lima, V. T. Pham, J. Best, J. A. Weinstein, C. N. Borca, R. Abela, C. Bressler and M. Chergui: *Angew. Chem., Int. Ed.* **48**, 2711 (2009).
- H. Ito, T. Saito, N. Oshima, N. Kitamura, S. Ishizaka, Y. Hinatsu,

- M. Wakeshima, M. Kato, K. Tsuge and M. Sawamura: *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 10044 (2008).
- 12) (a) Y. Sagara and T. Kato: *Nat. Chem.* **1**, 605 (2009); (b) A. L. Balch: *Angew. Chem. Int. Ed.* **48**, 2641 (2009); (c) C. Jobbágy and A. Deák, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, 4434 (2014).
- 13) (a) K. Kawaguchi, T. Seki, T. Karatsu, A. Kitamura, H. Ito and S. Yagai: *Chem. Commun.* **49**, 11391 (2013); (b) T. Seki, T. Ozaki, T. Okura, K. Asakura, A. Sakon, H. Uekusa and H. Ito: *Chem. Sci.* **6**, 2187 (2015).
- 14) (a) T. Seki, K. Sakurada and H. Ito: *Angew. Chem., Int. Ed.* **52**, 12828 (2013); (b) H. Ito, M. Muromoto, S. Kurenuma, S. Ishizaka, N. Kitamura, H. Sato and T. Seki: *Nat. Commun.* **4**, 2009 (2013).
- 15) T. Seki, K. Sakurada, M. Muromoto and H. Ito: *Chem. Sci.* **6**, 1491 (2015).
- 16) (a) N. K. Nath, M. K. Panda, S. C. Sahoo and P. Naumov: *CrystEngComm* **16**, 1850 (2014); (b) S. C. Sahoo, M. K. Panda, N. K. Nath and P. Naumov: *J. Am. Chem. Soc.* **135**, 12241 (2013).
- 17) (a) M. C. Etter and A. R. Siedle: *J. Am. Chem. Soc.* **105**, 641 (1983); (b) I. Colombier, S. Spagnoli, A. Corval, P. Baldeck, M. Giraud, A. Léaustic and P. Yu: *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **431**, 495 (2005).

プロフィール



関 朋宏 Tomohiro SEKI
北海道大学大学院工学研究院・フロンティア化学教育研究センター
Faculty of Engineering, Frontier Chemistry Center, 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
最終学歴：千葉大学大学院
専門分野：有機化学, 超分子化学, 機能性材料化学
現在の研究テーマ：刺激応答性発光材料の研究
趣味：山, スポーツジム



伊藤 肇 Hajime ITO
北海道大学大学院工学研究院・フロンティア化学教育研究センター
Faculty of Engineering, Frontier Chemistry Center, 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: hajito@eng.hokudai.ac.jp
最終学歴：京都大学大学院
専門分野：有機金属化学, 錯体化学
現在の研究テーマ：銅触媒による不斉ホウ素化反応, 刺激応答性金錯体の研究