



Title	Development of Novel Luminescent Crystalline Materials of Gold(I) Complexes with Stimuli-Responsive Properties [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	陳, 旻究
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(工学)
Dissertation Number	甲第13368号
Issue Date	2018-09-25
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/71843
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/
Type	doctoral thesis
File Information	Mingoo_Jin_abstract.pdf, 論文内容の要旨



学 位 論 文 内 容 の 要 旨

博士の専攻分野の名称 博士（工学） 氏名 陳 旻 究

学 位 論 文 題 名

Development of Novel Luminescent Crystalline Materials of Gold(I) Complexes with Stimuli-Responsive Properties

(金(I)錯体を用いた新規な外部刺激応答性を示す発光性結晶材料の開発)

熱、pH、力、蒸気などの外部刺激に応答し、その発光性が切り替わる分子性結晶材料は、高機能性センサーやセキュリティー材料としてその応用が期待されている。伊藤らは最近、ある種の有機分子と金属から構成される金(I)錯体の発光性結晶が、擦るなどの「機械的刺激」に応答してその発光性が変化する発光性メカノクロミズムを示し、さらに溶媒に触れることで元の発光性に戻る現象を世界初めて報告している。(Ito, H. et al. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 10044.) しかし、こういった性質を示す固体材料の合理的な設計は未だ困難であり、基礎科学の観点からまだ未知なところが多い。

著者の博士研究では、熱、機械的刺激および溶媒蒸気などの外部刺激に応答し、その発光性が変化する結晶材料に向けた革新的な設計方針の構築と更なる新規機能の開拓を行った。特に「ビアリアル骨格が取りうる多様なコンフォメーションとその軸不斉」および「結晶中における分子回転」という概念を発光性金(I)錯体に適用することで、外部刺激応答性結晶材料に関する様々な新規概念および世界初の機能を見出すことができた。本博士論文は 6 章から構成されており、そのうち 1 章は序章として本研究の背景について述べた。

第 2 章では、ビフェニル基を有する二角の金(I)錯体を示す多様な発光性溶媒包接結晶とその可逆的発光性メカノクロミズムが述べられている。ビフェニル基が取りうる多様なコンフォメーションに着目した分子設計であり、興味深いことに CH_2Cl_2 , CH_2Br_2 , DMF, Acetone など 11 種類の異なる溶媒に対し、それらの溶媒を結晶中に包接することで、それぞれ異なる結晶構造と発光性が誘起された。その包接結晶を擦ると、溶媒を包接しないアモルファス相へ相転移し、発光性メカノクロミズムを示した。さらに、その擦った後の粉末に上記の溶媒を添加すると、対応する発光性結晶へ変化した。

第 3 章では、軸不斉を持つビナフチル基を導入した二核の金(I)錯体のラセミ結晶とホモキラル結晶が示す異なる発光性メカノクロミズムについて述べた。同じ化学種および化学結合により形成されている分子であっても、その分子のキラリティーが異なる場合がある。そのような場合、ホモキラル分子

のみからなる結晶と、そのラセミ体からなる結晶は、互いに異なる結晶構造を形成する。この点に着目し、発光性メカノクロミズムの機能制御において分子および結晶のキラリティーを用いることを試みた。ホモキラル金(I)錯体からなるキラル結晶とそのラセミ体からなるアキラル結晶は、互いに異なる結晶構造と最大発光波長を示した。その結晶を擦ると、それぞれアモルファス相へ変化し、発光波長の変化幅が異なったことから、結晶のキラリティーの差を利用した発光性メカノクロミズムの新規チューニング法を見出した。

第4章では、キラル結晶とアキラル結晶が関わる結晶間相転移を利用した新規な発光性メカノクロミズムについて述べた。結晶間相転移は、外部刺激応答性材料の創製において重要な現象であるが、その合理的な設計方針は未だ未知である。一方、結晶学では、経験則としてキラル結晶が対応するラセミ結晶より熱力学的に不安定であるという **Wallach's rule** が知られている。著者はこの点に着眼し、ラセン不斉 (*M*- および *P*-) を両方とも取りうる金(I)錯体を設計することで、キラル結晶からアキラル結晶への相転移に伴う新規な発光性メカノクロミズムの開発を試みた。ある再結晶化手順により緑色発光のキラル結晶が得られた。その結晶を擦ると、発光性が低下することと共にアキラル結晶へ相転移することが明らかとなった。この成果は、機械的刺激に応答し、**Wallach's rule** に基づいた結晶間相転移を示す世界初の例であり、今後外部刺激応答性材料における設計概念として広く用いられることが期待できる。

第5章では、機械的刺激と MeOH 蒸気圧に応答し、可逆的単結晶単結晶相転移に基づく結晶発光性の変化について述べた。上記のキラル結晶の結晶構造とその分子構造の特徴を抽出し、さらに、高いダイポールモメントを有する CF₃ 基を導入した新たな分子設計を行った。CH₂Cl₂ と MeOH を利用した再結晶化により、極性溶媒である MeOH を包接している緑色発光の単結晶が得られた。その結晶を切断すると、MeOH 分子が放出されながらオレンジ色発光を示す単結晶へ相転移した。興味深いことに、その結晶を MeOH 蒸気圧の高い環境に置くと、元の緑色発光の単結晶へ戻る。それは極めて珍しい可逆的な単結晶単結晶相転移である。この単結晶単結晶相転移で最も重要な点は、極性空間群の結晶とアキラルな空間群の結晶間の相転移であり、特に極性溶媒である MeOH と高いダイポールを有する金(I)錯体が極性空間群を示す結晶を形成するのに大きく寄与したことが示唆された。

第6章では、外部刺激応答性発光材料の設計において「結晶中における分子の回転運動」を利用し、その固体発光性をコントロールするといった新規な材料設計コンセプトについて述べた。アンフィダイナミック結晶とは、高い結晶性を持ち、分子回転などの運動性を示す結晶である。著者は、この結晶群の「分子運動性」に着眼し、発光性結晶材料の新規な発光性制御システムの開発を目指した。戦略としては、発光性に関わる分子の一部を回転部位とした分子設計を行い、結晶中における回転部位のダイナミクスが変化することでその発光性が切り替わることを狙いとした。固体 NMR 手法により、回転部位は常温において 4.00 MHz の回転数で回転しており、-80 °C に冷却すると、その回転数が 10 kHz 以下に減少したことが観測された。興味深いことに、この回転数の変化に伴い、その発光色が緑色から黄色へ変化した。その

発光寿命と回転数の変化が良い相関関係を示し、TD-DFT 量子化学計算により回転部位の結晶中におけるコンフォメーションの変化がその発光性を切り替える重要な鍵であることが明らかとなった。