



## キラリティーを利用した発光性メカノクロミズムを開発

### — 新たな分子設計指針に道を拓く —

#### 研究成果のポイント

- ・ 過去に例のない結晶構造の変化を示すメカノクロミック分子を発見。
- ・ 機械的刺激による分子配列の変化によって、結晶のキララル構造が失われ、発光色が変化。
- ・ 新たな分子設計指針としての発展に期待。

#### 研究成果の概要

メカノクロミズムとは、有機化合物の粉末をすりつぶした際にその発光色が変わる現象であり、メカノクロミズムを示す分子のことをメカノクロミック分子といいます。その原理は、すりつぶしによる分子配列の変化によるものだといわれていますが、メカノクロミック分子を自由に設計する方法はありませんでした。今回、北海道大学大学院工学研究院の伊藤 肇教授らの研究グループは、結晶のキラリティー\*<sup>1</sup> (図1) に着目した金錯体\*<sup>2</sup> 分子 1 (図2) を新たに合成し、メカノクロミック分子を合理的に開発できることを示しました。機械的刺激(すりつぶしによる刺激)を与える前の分子 1 の、固体 1a の分子配列を調査したところ、分子が単一方向に並んだキララル結晶であることがわかりました(図1, 3)。

一方、機械的刺激を与え発光が変化した後の結晶 1b は、分子が交互な向きに配列しているアキララル結晶であることがわかりました(図1, 3)。機械的刺激によって、キララル結晶からアキララル結晶へ変化し、発光色が変化するという現象は、過去に報告がなく新しい発見です。結晶のキラリティーに着目することが、メカノクロミック分子を開発するための分子設計指針になり得ることが示されました。

なお、本研究は日本学術振興会科学研究費補助金・新学術領域研究『配位アシンメトリー』(領域代表: 塩谷光彦) における研究課題「不斉結晶のメカノクロミズム: 汎用的刺激応答性材料の設計と新機能の開拓」(研究代表者: 関 朋宏) の一環として行われ、化学系トップジャーナルの一つである *Journal of the American Chemical Society* で公開されました。

#### 論文発表の概要

研究論文名: Mechano-Responsive Luminescence via Crystal-to-Crystal Phase Transitions between Chiral and Non-Chiral Space Groups (キララル空間群から非キララル空間群への結晶-結晶相転移に基づく発光性メカノクロミズム)

著者：Jin Mingoo<sup>1</sup>, 関 朋宏<sup>2</sup>, 伊藤 肇<sup>2</sup>

(<sup>1</sup>北海道大学大学院総合化学院, <sup>2</sup>北海道大学大学院工学研究院)

公表雑誌：Journal of the American Chemical Society

公表日：米国東部時間 2017 年 5 月 23 日 (火) (オンライン公開)

## 研究成果の概要

### (背景)

近年、メカノクロミズムに関する研究が盛んに行われています。メカノクロミズムとは、有機分子の固体に対する機械的刺激によって、その発光の色が変化する現象です。発光の変化は、固体を構成している分子の配列の変化（結晶構造の変化）に起因しています。有機分子が密につまった固体の性質は、分子の種類そのものに加えて、隣接する分子との相互作用によって決定されます。そのため、分子配列が変化すると隣接分子との相互作用のパターンが変化し、発光をはじめ様々な性質が変化します。

メカノクロミック分子は、発光色の変化を目で見ることで外部から力が加わったかどうかを検知できるため、センサーや記録デバイスへの応用が期待されています。固体中の分子の配列が発光色変化の鍵であるため、分子配列を自在に設計することができれば、メカノクロミック分子の開発が可能となります。しかしながら、固体中の分子の配列を予測することは容易ではありません。そのため、メカノクロミック分子を開発するための分子設計指針の確立が望まれています。

### (研究手法)

今回の研究では、分子と結晶のキラリティーに着目し、ベンゼン環が連結したビフェニル部位を有する金錯体分子 **1** (図 2) を新規に合成しました。ビフェニル基の 2 つのベンゼン環は、図 1 に示すような回転が可能で、A や B の状態をとることができます。特に、溶液に溶けていて自由に動ける場合には、分子 **1** は常に A と B の状態を行ったり来たりしています。

一方、分子 **1** が結晶化して固体状態になった場合には、分子同士は互いに密接します。そのため、分子は自由に動けなくなり、溶液中とは対照的に、それぞれの分子は A または B のどちらか一つの状態をとります。分子が単一の向きに並んで結晶化した場合、これをキララル結晶と呼び(図 1 右上)、分子の向きが交互に変わって配列している結晶をアキララル結晶と呼びます(図 1 右下)。

金錯体分子 **1** に機械的刺激を加えると発光色変化が起こり、メカノクロミズムを示しました。そこで、発光が変化した要因を調べるために X 線構造解析を行った結果、分子 **1** がメカノクロミズムを示したのは、キララル結晶からアキララル結晶への分子配列の変化が要因であることを突き止めました。発光変化の要因が結晶のキララル構造の変化であるメカノクロミック分子には、前例がありません。

### (研究成果)

金錯体分子 **1** の粉末 **1a** に対して機械的刺激を与えると、メカノクロミズムが起こり、発光色が黄緑色から弱い緑色へと変化しました(図 2)。発光色が変わった要因を調査するため、X 線構造解析を行ったところ、機械的刺激を与える前の分子の配列は、金原子と金原子の間で形成される分子間相互作用(金原子間相互作用<sup>\*3</sup>)が一直線に伸びていることがわかりました。これにより、**1a** では分子が一方向に並んでおり、キララル結晶であることが明らかになりました(図 3 上)。

一方、発光色が変わった後の結晶 **1b** の X 線構造解析を行った結果、全ての分子が、隣接する一つ

の分子のみとペアを作り、金原子間相互作用を形成していることを突き止めました。さらに、金原子間相互作用を形成する2分子のペアと、それに隣接する2分子のペアが互いに反対の向きを向いていることが明らかになりました(図3下)。全体として1bは、分子が交互な向きに並んだ結晶構造(アキラル結晶)であることが明らかになりました。キラル結晶からアキラル結晶の変化が発光変化の要因であるメカノクロミック分子は、今回が初めての報告です。

#### (今後への期待)

発光の変化に伴い結晶のキラル構造の有無が切り替わるメカノクロミック分子は、これまで発見されていませんでした。一方、メカノクロミック分子以外には、ある一つの分子がキラル結晶とアキラル結晶を形成する例が報告されており、このような分子ではキラル結晶が準安定\*<sup>4</sup>、アキラル結晶が安定である、という経験則が知られています(ヴァラッハ則)。

本研究の鍵となるのは、メカノクロミズムとヴァラッハ則を組み合わせることができた点です。今回の実験結果に改めて着目すると、分子1はヴァラッハ則に従う2つの結晶を形成しており、機械的刺激によって発光が変化した際には、準安定なキラル結晶から安定なアキラル結晶に変化したことが明らかになりました。直感的にも、不安定な積み木のタワーに刺激を与えることで積み木が崩れて安定化するように、準安定な結晶に機械的刺激のようなきっかけを与えれば、より安定な結晶へ変化しやすいと考えることができます。一般に、メカノクロミック分子を狙って作ることは困難といわれていますが、ヴァラッハ則に従う結晶を狙って開発することで、メカノクロミック分子を合理的に開発できることが期待されます。そのための分子デザインとして、ビフェニルのように分子構造の一部が回転できるようなユニットを用いることが効果的であると考えられます。

#### お問い合わせ先

北海道大学大学院工学研究院 教授 伊藤 肇 (いとう はじめ)

TEL : 011-706-6561 FAX : 011-706-6561 E-mail : hajito@eng.hokudai.ac.jp

北海道大学大学院工学研究院 助教 関 朋宏 (せき ともひろ)

TEL : 011-706-8127 FAX : 011-706-6561 E-mail : seki@eng.hokudai.ac.jp

ホームページ : <http://labs.eng.hokudai.ac.jp/labo/organoelement/>

【参考図】

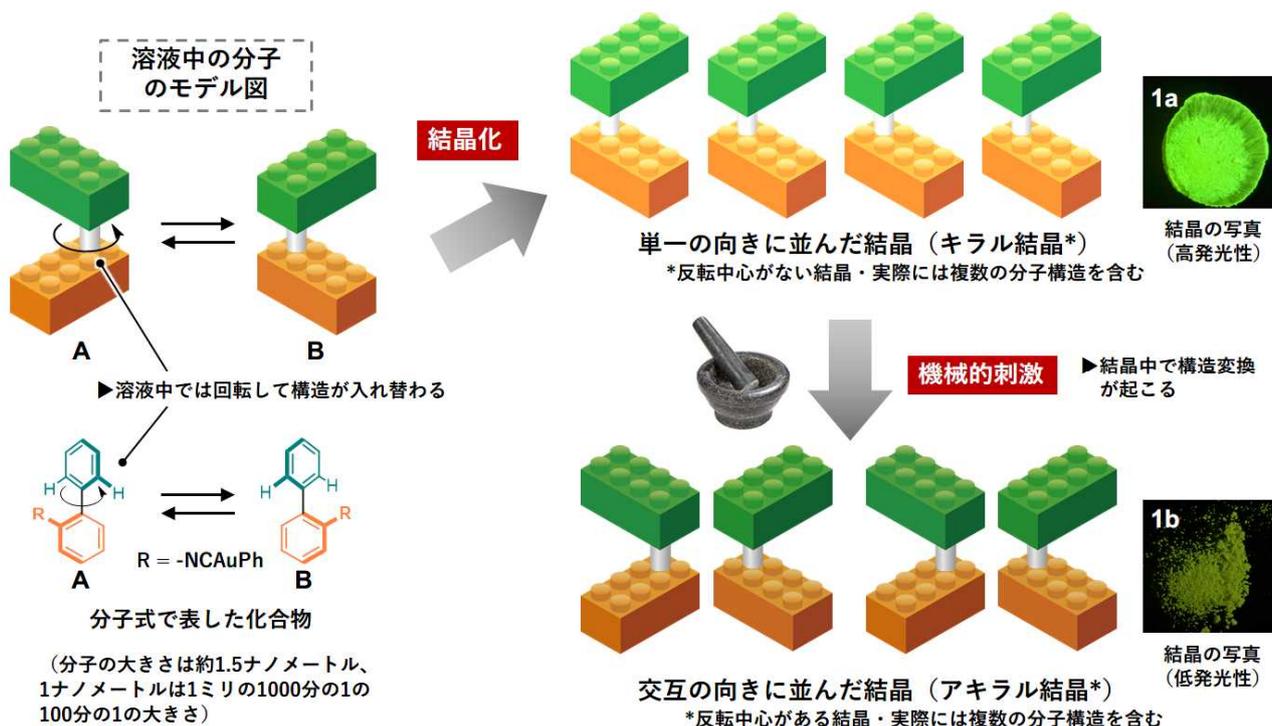


図1. 本研究の成果の模式図。左側は分子の溶液中での様子を、右側は分子が結晶化した後の様子を表す。結晶化後は、分子が単一の向きに並んだキラル結晶となっているが、これに機械的刺激を加えると、結晶内で構造が変換され、分子が交互の向きに並んだアキラル結晶となる。

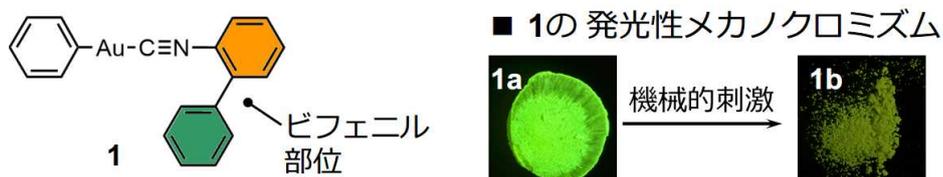


図2. 分子1の構造。分子1の発光性メカノクロミズム (1a ⇒ 1b) 前後の写真。

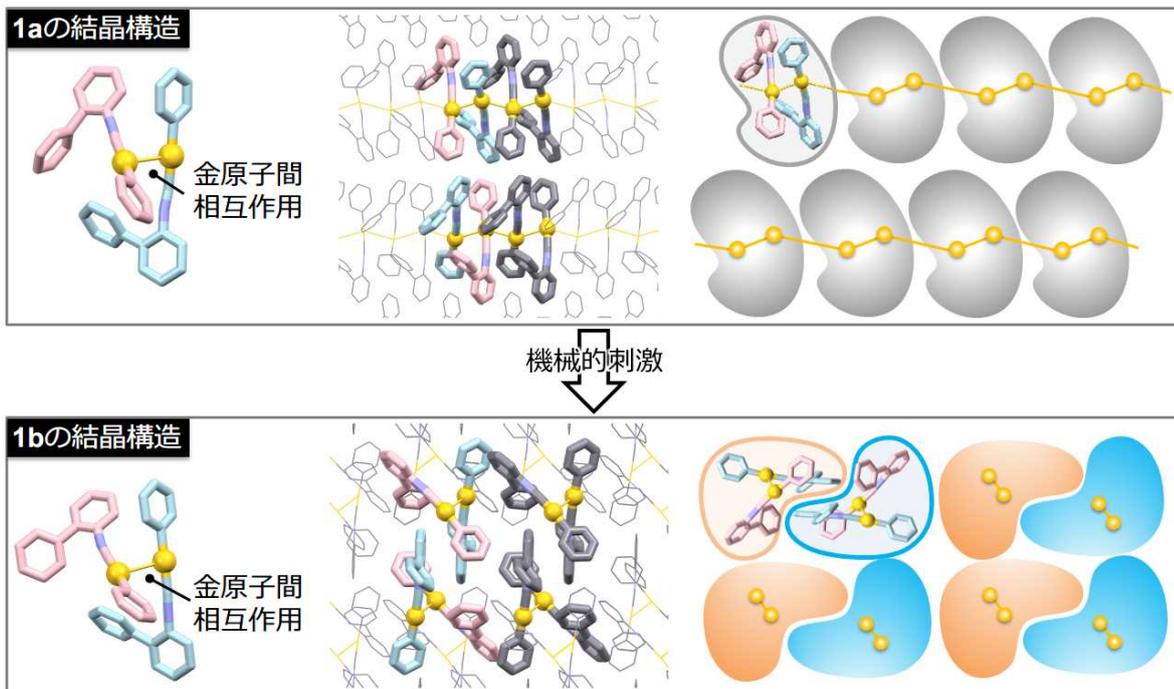


図3. 1a と 1b の結晶構造。1a では金原子間相互作用（黄線）が一直線に伸びているが，1b では隣接する一つの分子のみとペアを作っている様子がわかる。

#### 【用語解説】

- \* 1 キラリティー … 化合物には、「その形状を鏡に映した化合物」と「元の化合物」を比べた際に構造が異なるものがあり，そのような性質をキラリティーという。
- \* 2 錯体 … 金属イオンに，非金属からなる分子やイオンが結合した分子。本研究では，金（Au）が金属イオンにあたる。
- \* 3 金原子間相互作用 … 分子間相互作用の一つであり，金原子間の中で形成される。結合の強さは，水分子間にも見られる水素結合と同程度であり，比較的強い。金原子間相互作用の形成は，金錯体の物性，特に光吸収特性や発光特性に大きく影響を与える。
- \* 4 準安定 … ある結晶が複数の結晶状態を形成できる場合，最も安定に存在できる結晶を安定結晶（もしくは最安定結晶）と呼ぶ。また，これよりも安定性に劣る別の結晶は準安定結晶と呼ぶ。準安定な結晶は，何らかの刺激を与えると分子の配列が変化してより安定な結晶に変化することが多い。