

原子・分子の自在配列と特性・機能  
2021 年度採択研究代表者

2022 年度  
年次報告書

関 朋宏

静岡大学 理学部  
講師

変形/運動するクロミック発光性分子結晶の開発

## 研究成果の概要

本研究では、外部刺激に応答する分子結晶を研究対象とし、特に外形変形や材料の運動を伴うクロミック発光性の分子結晶の開発を目指す。その中でも、変形や運動の前後の結晶構造を詳細に明らかにし、各種刺激応答性の起源を正確に理解し、材料科学の発展に寄与することを目指す。

ある金錯体の結晶が、応力刺激に対して屈曲することを明らかにした。屈曲角度は、常に 32 度であり、多くの屈曲可能な結晶が任意の屈曲角度を示す点と一線を画する。屈曲状態の結晶の X 線回折測定を行い、屈曲ドメインと非屈曲ドメインの界面の分子配列から、屈曲角度を算出した。X 線構造解析から算出した屈曲角度が、マクロな結晶の厳密な屈曲角度と一致することがわかった。すなわち、厳密な変形現象を分子レベルで明らかにすることができた。同じ結晶は、温度変化に対しても結晶相転移を示し、厳密な結晶変形が起こる事も明らかにした。温度変化に対する屈曲角度も、単結晶 X 線構造解析によって明らかにしたミクロな分子配列の変化様式と、ほぼ完全に相関することが明らかとなった。また、機械的変形に後の結晶の温度相転移を顕微鏡下で観察したところ、有機形状記憶効果を示す事も明らかとなった。<sup>1)</sup>

また、芳香環を導入した白金錯体を新規に合成した。合成前駆体であるハロゲノ白金錯体とは異なり、芳香族白金錯体の結晶が、温度変化や機械的刺激によって、結晶の発光色が変わることを明らかにした。X 線構造解析、DSC 測定により、機械的刺激による発光色の変化が結晶-アモルファス相転移に由来することを明らかにした。また、芳香環によって、白金イオンがブリッジされた新規錯体骨格も発見した。<sup>2)</sup>

### 【代表的な原著論文情報】

- 1) “Mechanical Deformation and Multiple Thermal Restoration of Organic Crystals: Reversible Multi-Stage Shape-Changing Effect with Luminescence-Color Changes”, Chi Feng, Tomohiro Seki, Shunichi Sakamoto, Toshiyuki Sasaki, Satoshi Takamizawa, and Hajime Ito, *Chemical Science* 2022, 13, 9544–9551.