

文部科学省科学研究費補助金「新学術領域研究(研究領域提案型)  
 π造形科学: 電子と構造のダイナミズム制御による新機能創出領域略称名「π造形」  
 領域番号2601(平成26~30年度)



## π造形科学 NEWS Vol. 36

# 金錯体の発光色を操る

関 朋宏博士(北海道大学)



伊藤研究室のみなさん

——「発光性メカノクロミズム」が関さんの研究テーマですね。

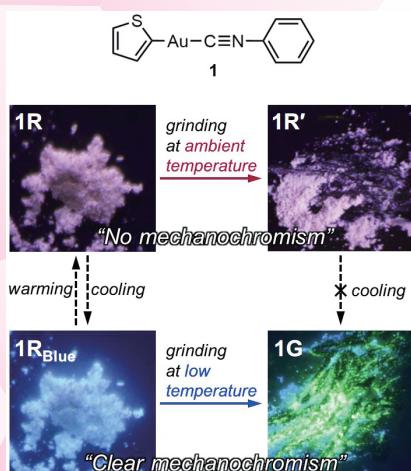
関 発光特性を示す固体試料をすりつぶした際に、その発光の色が変化する現象です。すりつぶしによって分子の配列が変化し、隣接分子との分子間相互作用のパターンが切り替わることが鍵になっています。

——こうした現象はどのように見つかったのでしょうか？

関 金錯体の発光性メカノクロミズムは、私が北大に着任する前に、研究室を主宰する伊藤肇教授が発見しました。触媒反応用に合成した金錯体が強く発光することに気づき、発光スペクトルを測定するために2枚の石英板で粉末を挟み強くずったときに、発光の色が変化することに偶然気づいたそうです。

——金原子はどのような役割を果たしているのでしょうか？

関 金錯体は一般に金原子近傍の環境が変化することで、発光特性が劇的に変化します。例えば、2つの金原子が近づくことで金原子間相互作用を形成し、発光波長が顕著に長波長シフトします。また、1価の金錯体は2配位であり金原子周りは空間的に空いているため、機械的刺激などによって周辺の環境が変わりやすく、刺激応答性にも優れていると考えています。



——低温のみでメカノクロミズムを起こす分子を初めて見つけたそうですね(*Chem. Commun.*, 2017, 53, 6700)。

関 実験を担当した現修士2年の小林滉くんの注意深い実験の賜物です。期待を込めて合成した分子が、室温ではメカノクロミズムを示さなかったのですが、ここで諦めずにその粉末を載せたろ紙を、ドライアイスの上に載せて機械的刺激を加えてみたところ、この錯体分子は顕著な発光の変化を示しました。低温で機械的刺激を与えた後、室温に戻すと元の状態に戻ってしまうので、低温を保持しての実験が必須です。試料の結露を防ぐために、窒素で満たした袋の中で多くの実験を行う必要があり、長時間をおこなう必要があります。



——まだ面白いものが出てきそうですね。

関 単にメカノクロミズムを示すだけではなく、特徴のある面白い分子の開発を心がけています。これまでに単結晶性を保持する系、多色発光性を示す系、光相転移が進行する系、赤外発光特性を示す系(*J. Am. Chem. Soc.* 2017, 139, 6514)などを報告してきました。現在も、報告しきれていない分子があるので、今後報告していきたいと思います。

——今後の展開は？

関 近年、壊れることなく折れ曲がることが可能な有機結晶が精力的に研究されています。私はそのような結晶の中でも、発光特性とメカノクロミック特性を併せ持つ結晶の開発を目指しており、そのための分子デザインもすでに明らかになりつつあります。π造形メンバーからは、折れ曲がっている結晶の構造解析や発光特性の調査に関し、アドバイスを頂いたり、共同研究をお願いできたらと思っています。

本領域では、領域外の博士課程学生や若手研究者向けのインターンシップとして  
 $\pi$ 造形スクールを開校します。詳しくは、本領域ウェブサイトをご覧下さい。  
<http://pi-figuration.jp>

## 研究は出たとこ勝負

小西 玄一博士(東京工業大学)



小西研究室のみなさん

——機能性蛍光色素が研究テーマとのことです。

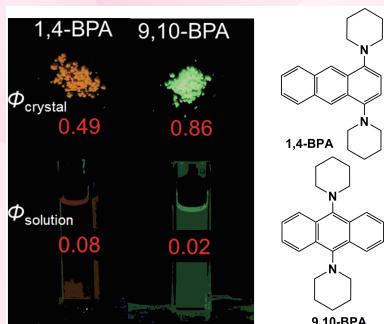
**小西** 研究は出たとこ勝負で、その時、面白いと思ったことをやります。学生時代に携わった励起錯体(エキシプレックス)の化学が発想の源で、ドナーとアクセプターが $\pi$ 電子系発色団の上で織り成すユニークな電子状態を思い描きながら、何か面白そうなことが起こる分子を夢想します。

——主に多環式芳香族炭化水素(PAH)を基本骨格として採用していますね。

**小西** 新反応をベースに $\pi$ 電子系骨格を作る人はたくさんいるので、私自身は光物理の視点から面白そうなことができないか考えています。ピレン、アントラセン、ナフタレンといった簡単なPAHは、使い慣れて来るとそれぞれの個性の生かし方がわかつてきます。有機電子論的な電子状態の議論も参考にします。簡単な構造と合成でどこまでできるかに挑戦している状態です。

——研究テーマのひとつである、凝集誘起発光(AIE)とは？

**小西** 溶液中では光らず、固体中で強発光する現象です。メカニズムの観点からはいくつかの光物理過程に分類されます。昔から知られていましたが、最近名前がつけられ、応用を指向した研究が流行中です。我々の研究は、理論的な新しい切り口による現象の合理的な説明と分子設計法の提唱です。



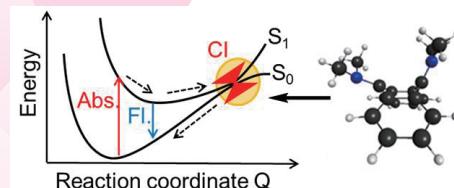
——非常にシンプルな構造でAIEを実現されました。

**小西** AIEとは別の研究で、反応の副生成物として得られた化

合物です(*J. Am. Chem. Soc.* 2016, 138, 8194)。溶液では大して光らないのに、濃縮したら室内光でナスフラスコが強く緑色発光して、4年生の学生さんがびっくりしたのが発見の瞬間です。その学生さんは、博士課程を2年短縮して博士号を取得し、現在フランスでポストドクとして物性物理の研究に携わっています。

——どうしてこのようなことが起こるのですか？

**小西** 京大の諸熊グループとの共同研究により、アントラセンの中央の芳香環がデュワーベンゼン構造になりうることがわかりました。この構造を経由して失活すると、共役系が切れて無発光になることが説明できます。溶液中ではこの構造を経由し、固体中では経由していないと考えれば合理的に説明できます。想定外の結論で、びっくりしたというのが本音です。



——AIEの応用として、どのようなことを考えていますか？

**小西** 現在は、高分子の物理現象の可視化を中心に行っていますが、目指したいのは創薬です。多様なAIE色素を開発してスクリーニングをすれば、薬が結合する部位が特定できます。これまでの巨大なAIE分子では、このアプローチは困難でした。小分子の薬の時代をもう一度作りたいと思っています。

——今後、 $\pi$ 造形のメンバーと共同で進めてみたい事柄などあればお願ひします。

**小西** 私自身は高分子屋です。素材をバルクで使うのは慣れていますが、機能開発や超分子への発展は得意ではありません。私どもが開発した分子を料理して欲しいと思います。そして、物理系の先生方に分子設計についてアイディアをもらいたいと思います。

もっと詳しく→ <http://pi-figuration.jp>