

有機金錯体の動的なポリモルフィズム： 発光性メカノクロミズムとドミノ現象

Dynamic Polymorphism of Organogold Complexes: Luminescence Mechanochromism and Molecular Domino

北大院工, 伊藤 肇

Hokkaido University, Hajime Ito

E-mail: hajito@eng.hokudai.ac.jp

最近「機械的刺激」に応答する化合物が、新しいセンサー材料として注目を集めている。機械的刺激をスタンドアロンで感度良く検知できるような材料は、様々な応用が考えられ魅力的である。また、「機械的刺激」は、バルクスケールのアクションであるが、これがいかにして結晶構造や分子配列に影響するのか、現象としても興味をもたれるところである。

我々は以前、ある種の有機金錯体（金イソシアニド錯体）に機械的刺激を与えるとその発光特性が敏感に変化することを見つけた。（*J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 10044）。この研究のあと、類似のメカノクロミズム化合物が 100 以上報告されており、この研究分野のさきがけとなった。さらに金イソシアニド錯体の発光性メカノクロミズムの研究を進める中で、最近全く新しい性質を示す金錯体（右）を発見した（*Nature Communications* **2013**, 2009）。この化合物の単結晶の表面のごく一部に小さな機械的刺激を与えると、時間の経過によって相転移が結晶全体に自発的に広がるという性質を持つ（下図 1 と 2）。結晶内で単結晶—単結晶タイプの相転移が進み、かつ、その結晶構造の時間変化が結晶の発光波長の変化（青色から黄色）としても観察できる。この相転移は機械的刺激だけでなく、結晶の接触によっても誘起される（図 2）。このことは相転移が自己増殖的に進行していることを意味する。相転移前後の結晶構造は、単結晶 X 線構造解析によって分子レベルで直接比較することができた（図 3）。

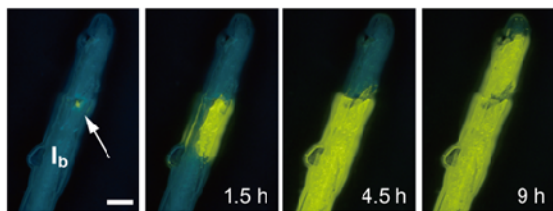


図1. 微細な針で突ついた外部刺激（白い矢印）を引き金として結晶相転移が広がる。突っついた部分の発光色が青から黄色に変化し、9時間後には結晶全体が黄色い状態になった。

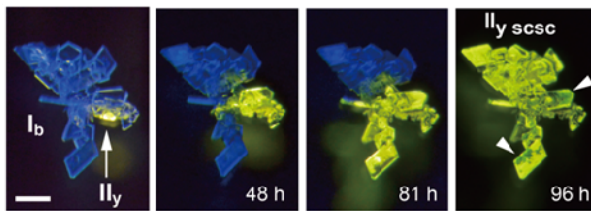


図2. 「シーディング」による【自己増幅】型結晶相転移のようす。安定相を不安定相と接触させると相転移が結晶を超えて広がる。

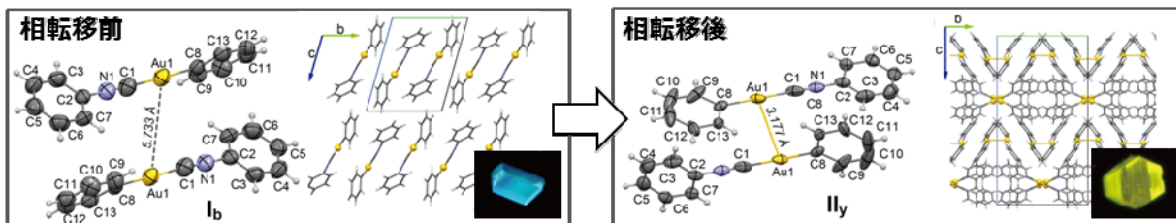


図3. 単結晶—単結晶相転移前後の結晶構造。相転移まえ（左）と相転移後（右）における結晶構造と、分子同士の分子間相互作用のパターンは大きく異なっている。
Nature Communications. **2013**, 2009