

サイエンスカフェ in 静岡

多彩なリアクションを示す 分子結晶の不思議な仕組み

関 朋宏

静岡大学 理学部 化学科 講師

2022/3/31

経歴など

関 朋宏(38)の略歴

- 2012年 3月 千葉大学、博士号取得
- 2012年 4月 北海道大学、特任助教
- 2015年 4月 北海道大学、助教
- 2020年 10月 静岡大学、講師

(本日は、北海道で行った研究を主に紹介)



■ 自身の研究の方向性

- ・ ものづくり
- ・ これまでに知られていない性質・働きを作り出す

■ 大学の研究職の特徴

- ・ 自分のやりたいことができる (= 面白いと思う研究)
- ・ (広い意味で) 毎日新しい課題に取り組む事ができる

HPへのリンク



研究対象：「リアクションを示す分子結晶の開発」

■ リアクションを示す = 刺激応答性：

特定の**刺激**を与えると、何らかの**応答**を示す現象

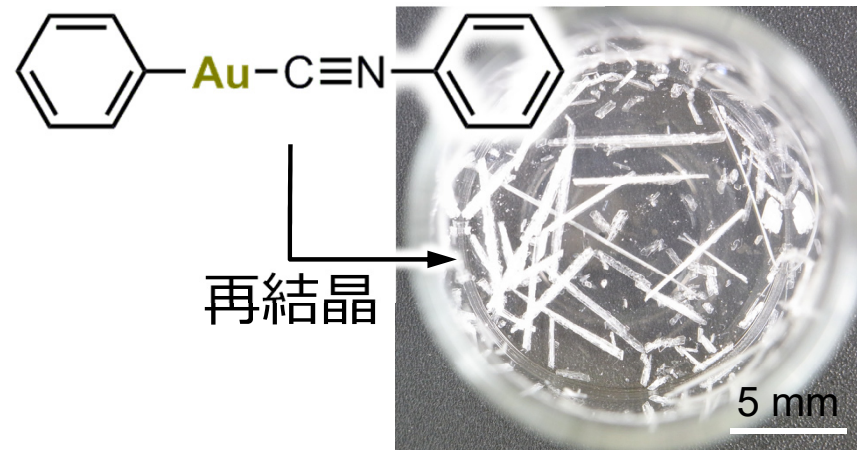
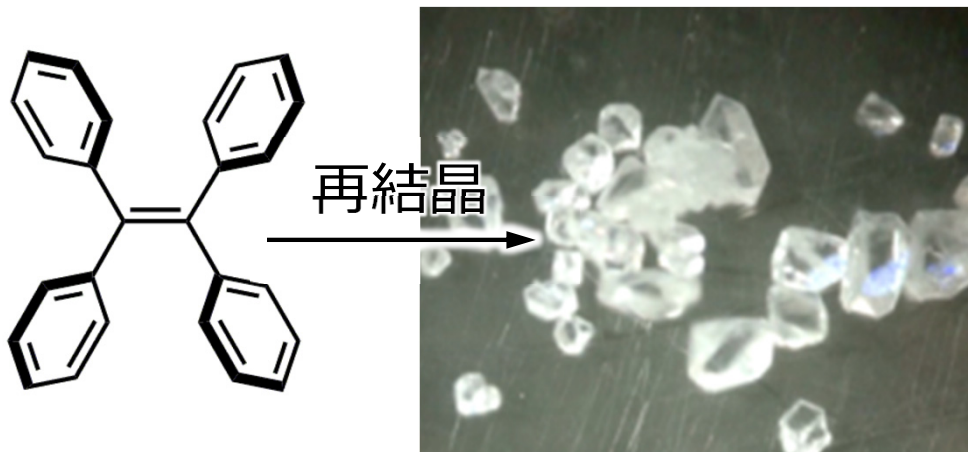
刺激：すりつぶす
光をあてる
温度を変える
有機溶媒を近づける

応答：光る色が変わる
飛びはねる
折れ曲がる
伝導性が変化

■ 分子結晶：

有機分子や有機金属錯体のみからなる結晶

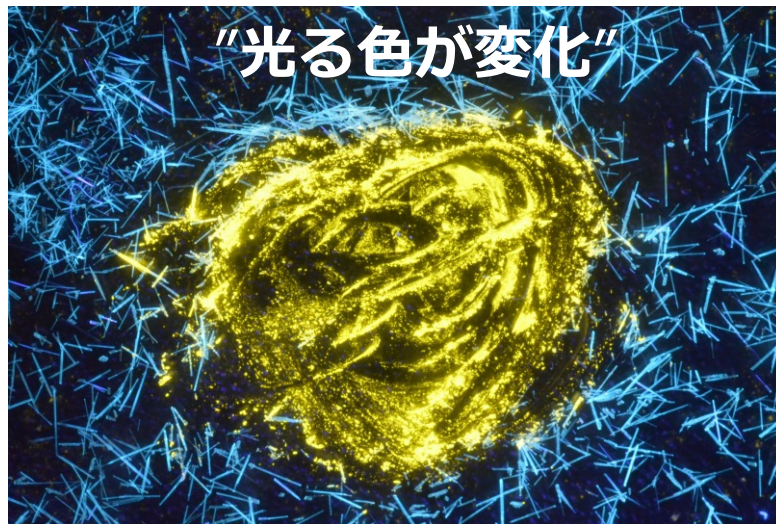
特徴：高い**秩序**・**特異な物性**、etc



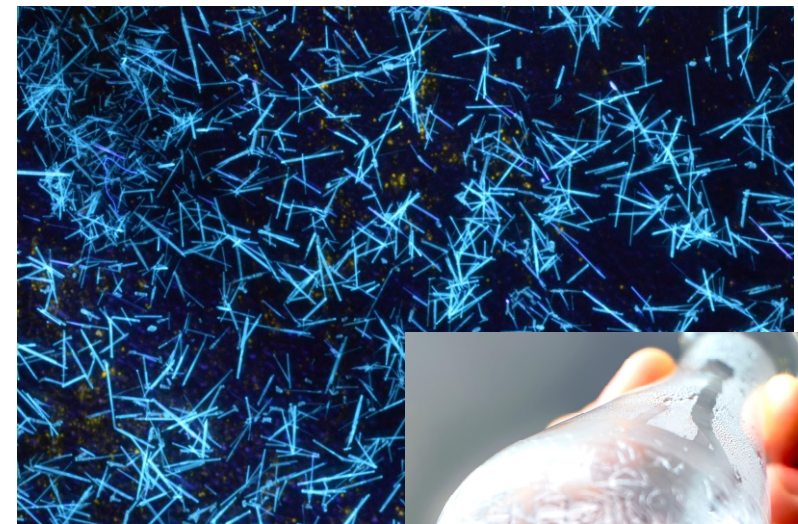
研究の流れ



↓
結晶化



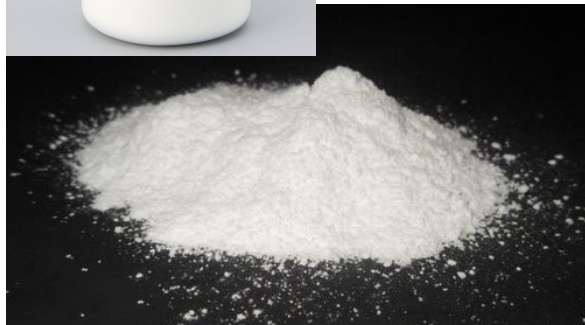
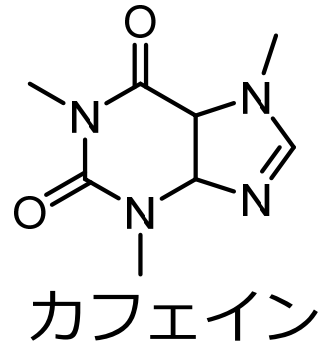
外部刺激
←



その原因を調査
なぜ**1つの分子**が
複数の色（性質）を？

多くの場合、ある分子の“性質”は1種類

- 多くの場合、分子とその性質には対応関係が成立する



働きの一例 : 眠気覚まし

形状 : 固体

色 : 白色

臭い : 無臭

pH : 5.5 ~ 6.5

融点 : 238℃

比重・密度 : 1.23 g/mL

水への溶解度 : 2.16 mg/L

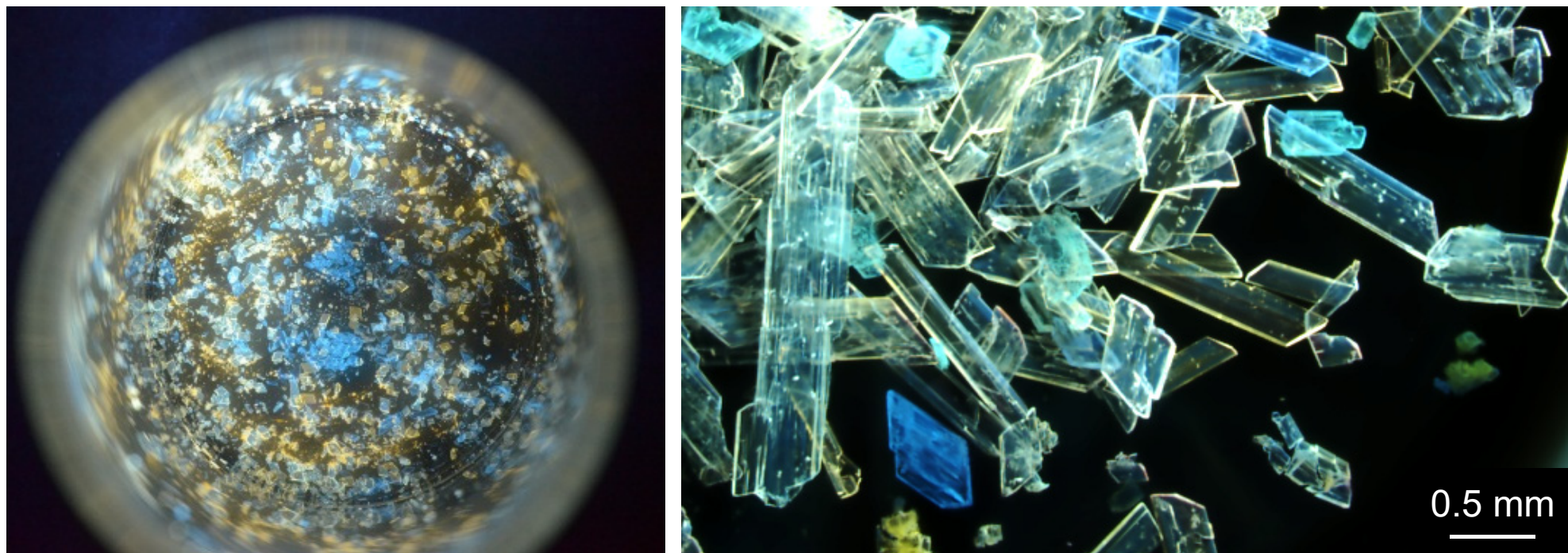
出典 : indiamart・富士フィルム和光純薬

出典 : 職場のあんぜんサイト

- ▶ しかし、対応関係が全ての分子について当てはまるわけではない

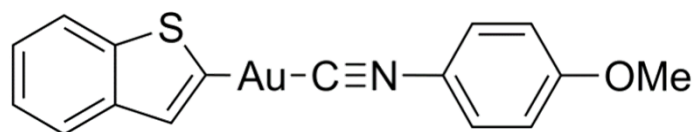
1種類の分子から複数の機能を引き出す方法：結晶化

- 様々な色で光る結晶：いくつかの分子で成り立っているか？

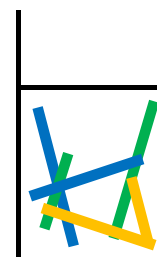


T. Seki, S. Kurenuma, H. Ito *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 16214–16220.

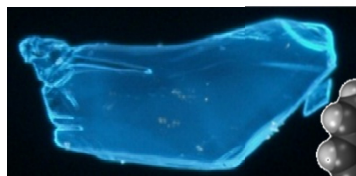
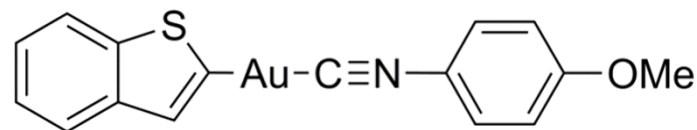
- これは、たった一つの分子からなる結晶



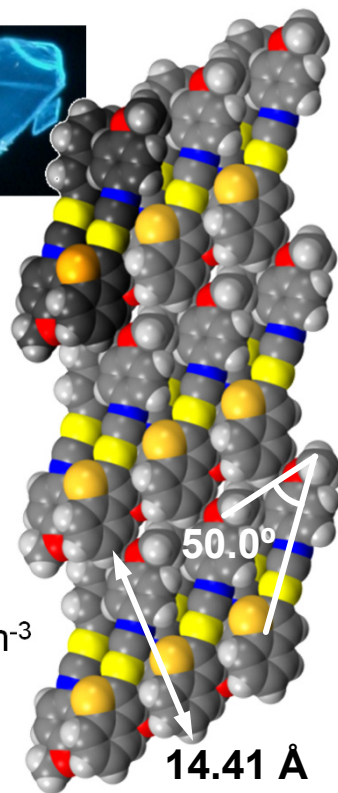
再結晶



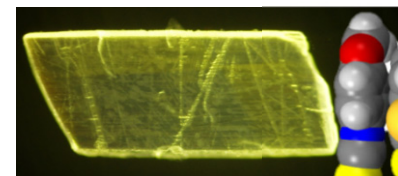
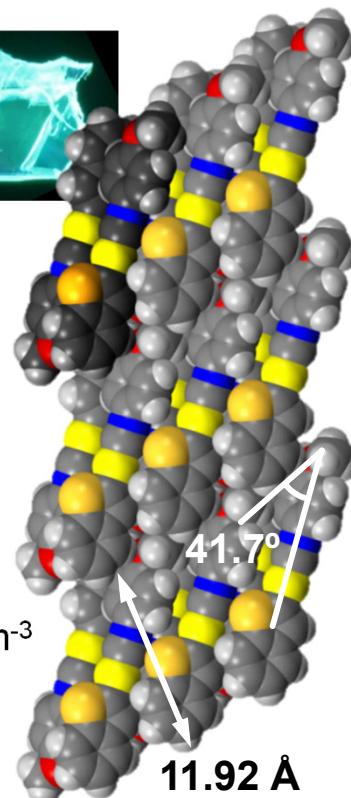
なぜ色が違うのか：分子の並び方が異なるから



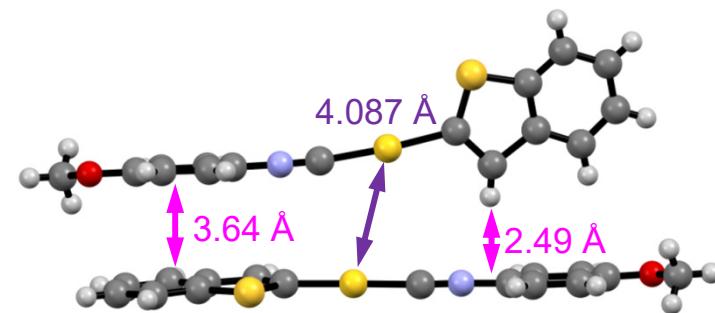
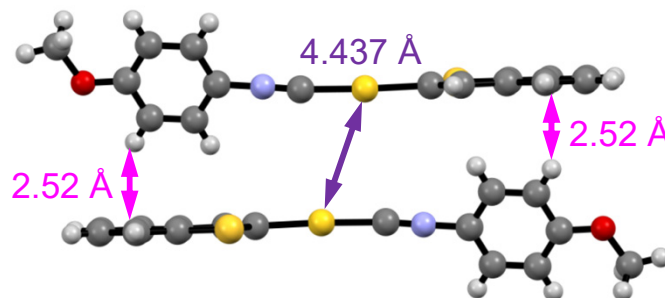
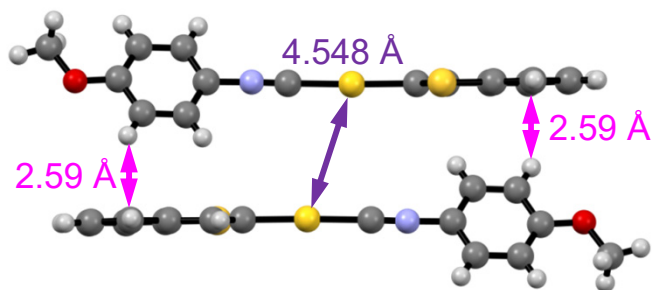
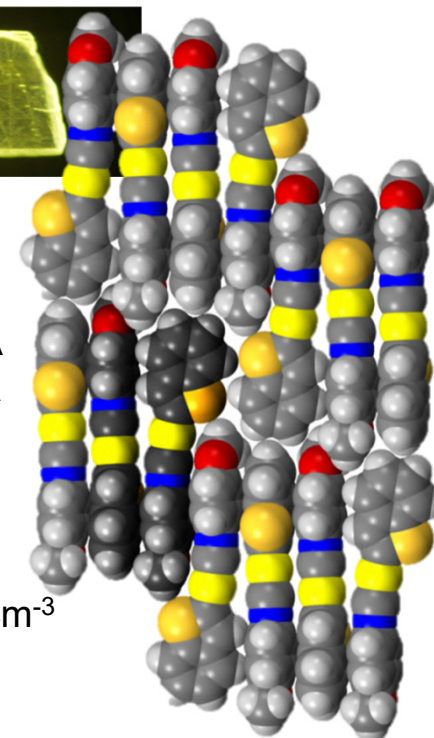
P-1 (#2)
 $a = 6.6602 \text{ \AA}$
 $b = 7.4465 \text{ \AA}$
 $c = 14.7415 \text{ \AA}$
 $\alpha = 84.124^\circ$
 $\beta = 89.066^\circ$
 $\gamma = 82.555^\circ$
 $Z = 2$
 $D = 2.134 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$
 $R_1 = 0.0426$
 $wR_2 = 0.1000$
 $GOF = 1.055$



P-1 (#2)
 $a = 6.8469 \text{ \AA}$
 $b = 8.5659 \text{ \AA}$
 $c = 13.1380 \text{ \AA}$
 $\alpha = 78.632^\circ$
 $\beta = 88.451^\circ$
 $\gamma = 73.605^\circ$
 $Z = 2$
 $D = 2.124 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$
 $R_1 = 0.0287$
 $wR_2 = 0.0802$
 $GOF = 1.112$



P-1 (#2)
 $a = 7.1302 \text{ \AA}$
 $b = 13.9819 \text{ \AA}$
 $c = 14.9831 \text{ \AA}$
 $\alpha = 79.101^\circ$
 $\beta = 81.581^\circ$
 $\gamma = 75.124^\circ$
 $Z = 4$
 $D = 2.182 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$
 $R_1 = 0.0456$
 $wR_2 = 0.1174$
 $GOF = 1.066$



■ 結晶：分子が周期的にきれいに配列・並び方も調査可能

ここまでのポイント

- **たった1つの分子が複数の機能を示す、ことがある**
 - ・ 結晶化によって、隣の分子と近づく
 - ・ 隣の分子に影響を受ける

- **性質の切り替えが可能**
 - ・ 分子を並べ替えることで、性質を切り替えることができる
 - ・ 複数の分子を混ぜた場合には、「切り替え」は困難

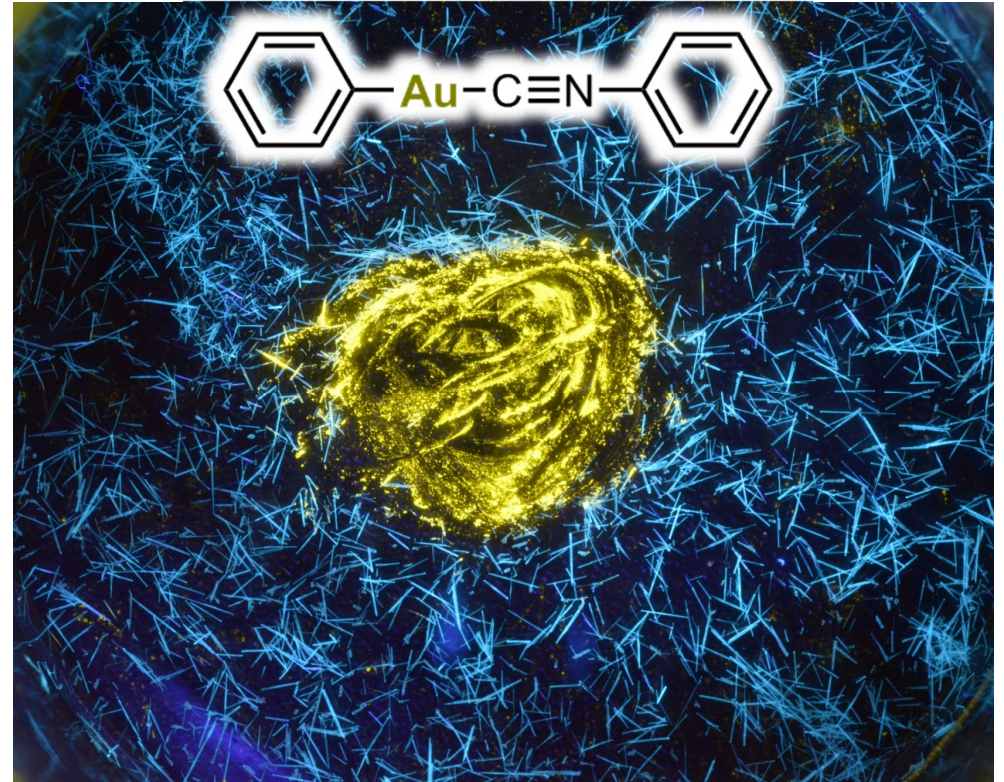
- **分子が「性質を切り替え可能」であることは価値がある**
 - ・ 直感的に面白い（と思えるはず。。。）
 - ・ 身の回りの素材がもっと小さくなる（かもしれない）

光る色が変わる、、、そんなもの身近にたくさんある

- **たった一つの分子**でこれを達成できることに価値がある



(出典：アイビスペイント、iFixit)



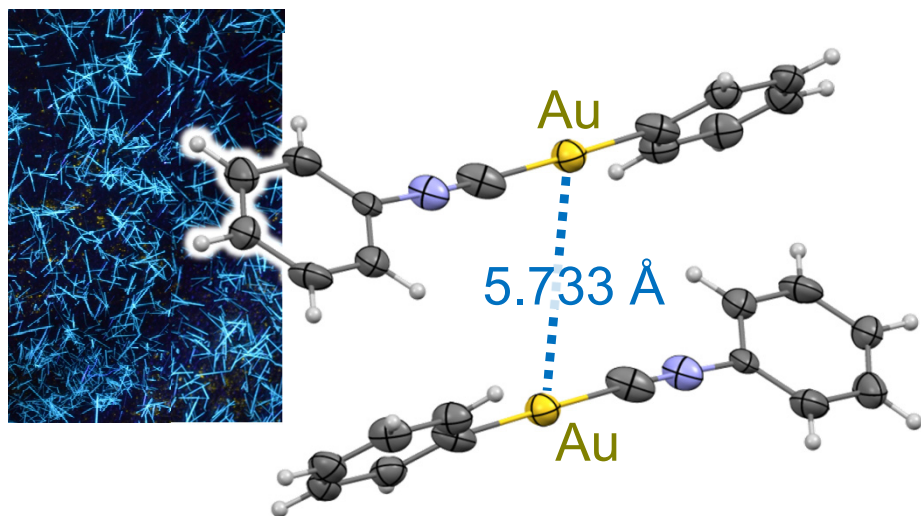
多くの部品により構成

たった一つの分子からなる

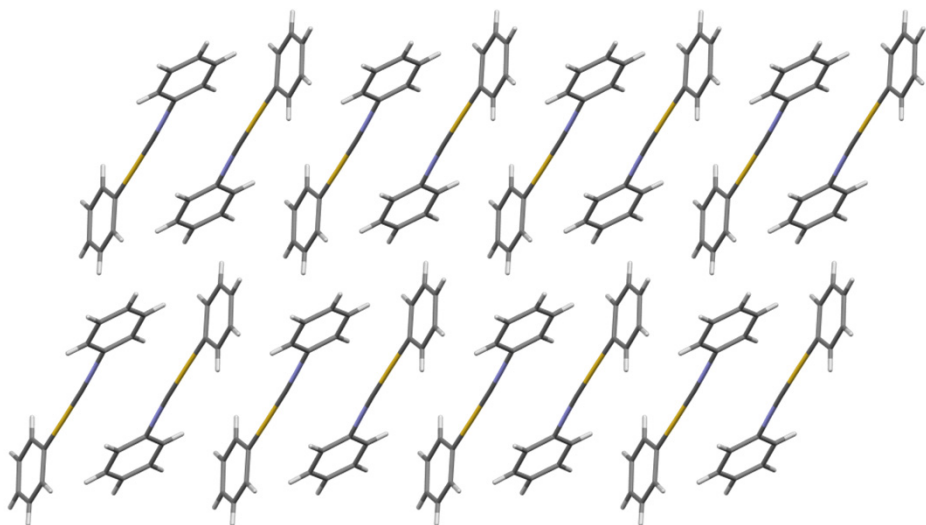
- ▶ 将来、身近な素材の**微細化・軽量化・大容量化**につながる
・・・かもしれない

なぜ光る色が変わるのか？「分子の配列」が重要

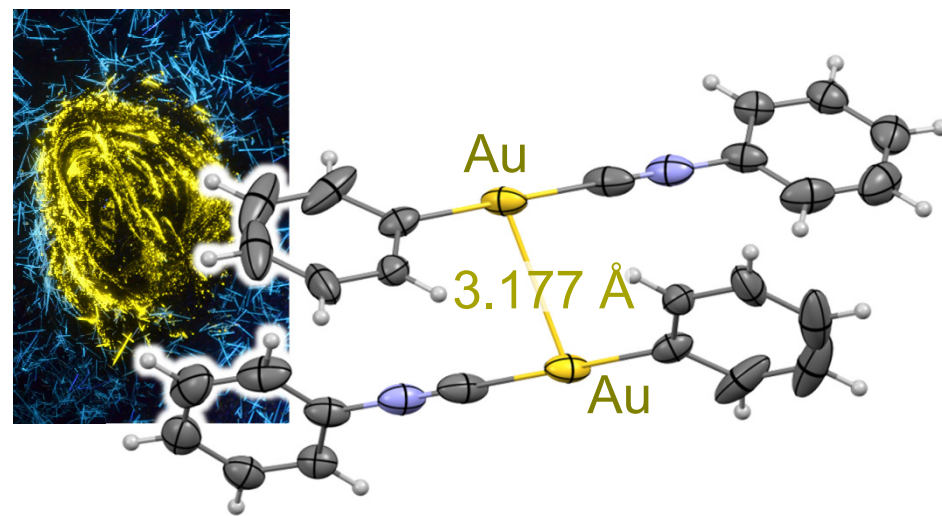
■ 刺激を与える前、青色発光



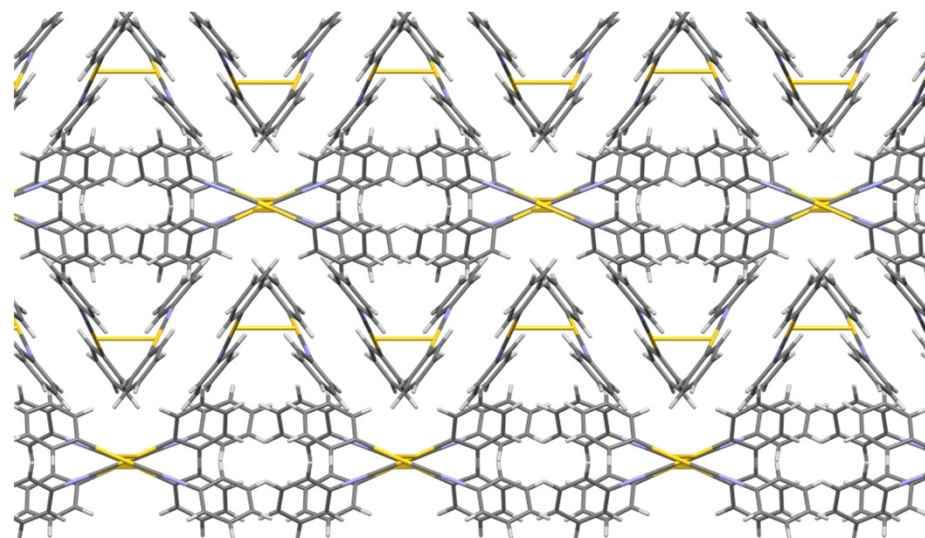
金原子間相互作用：なし



■ 刺激を与えた後、黄色発光



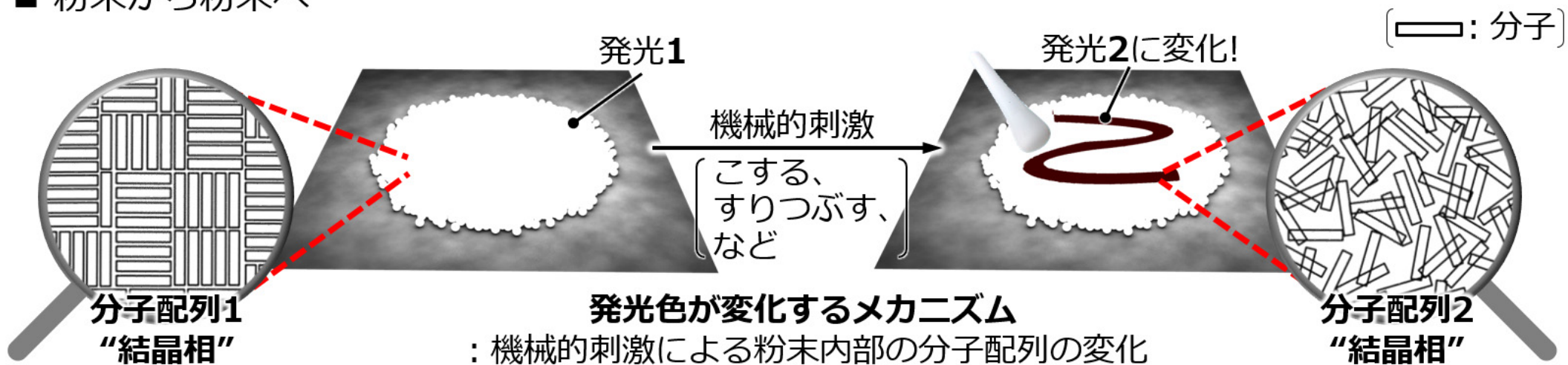
金原子間相互作用：あり



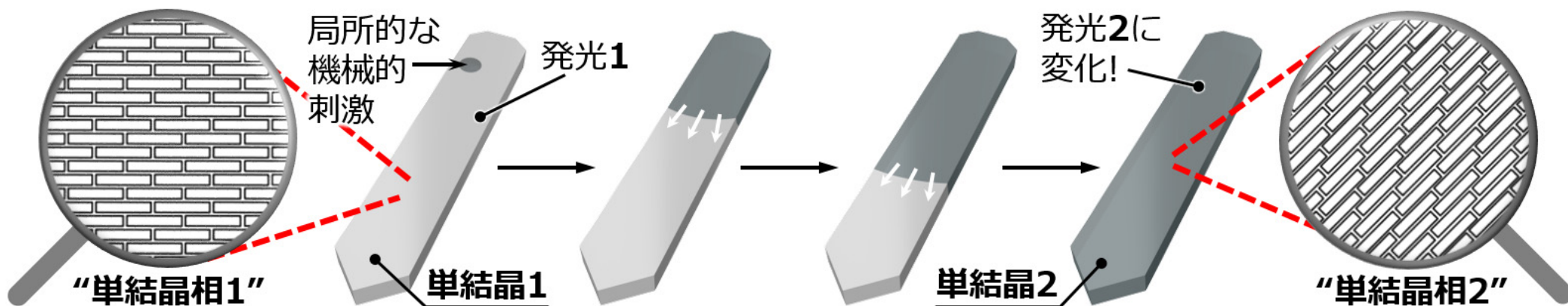
▶ 色が変わった原因：金原子間相互作用の形成

結晶の形を保って応答を示す

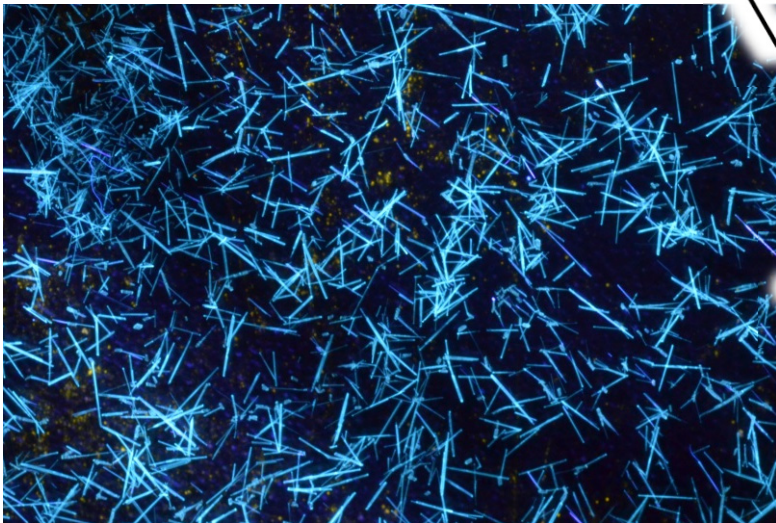
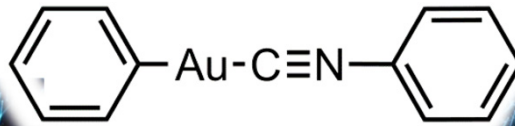
■ 粉末から粉末へ



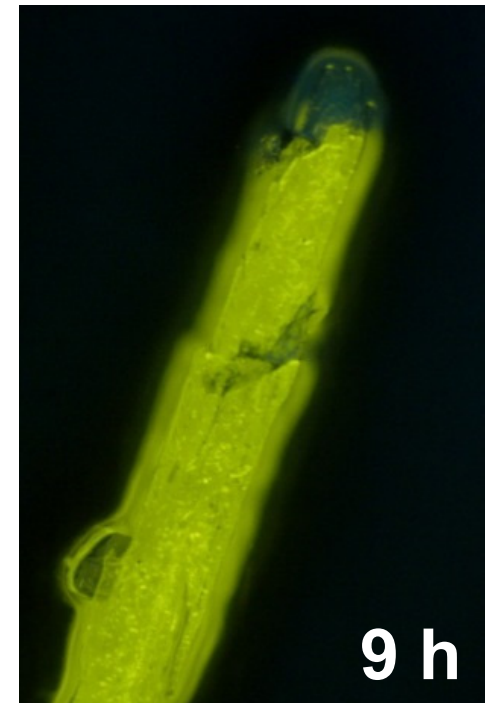
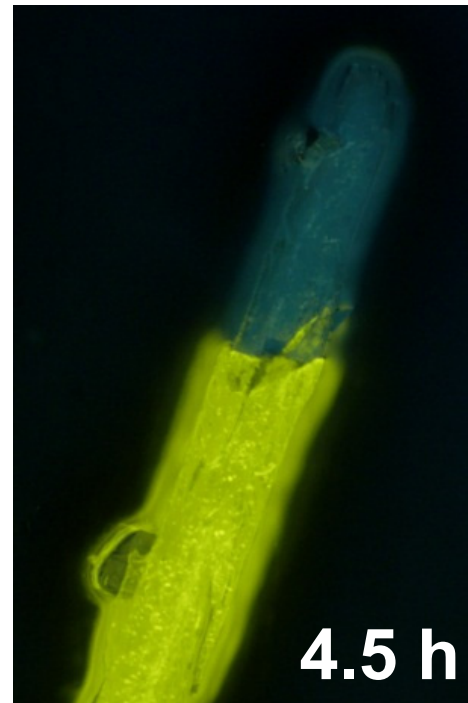
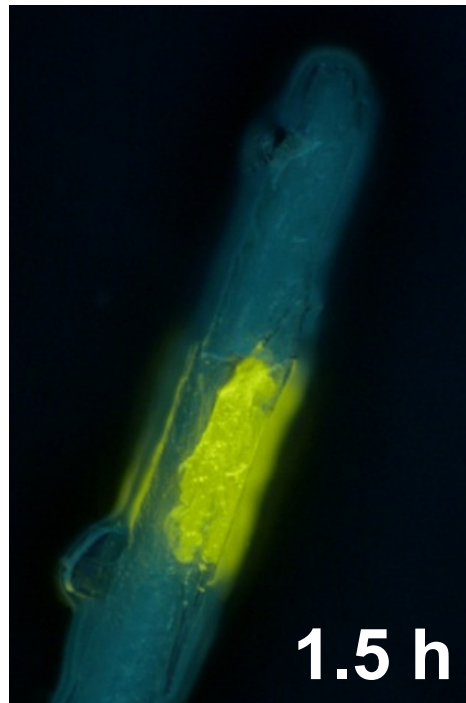
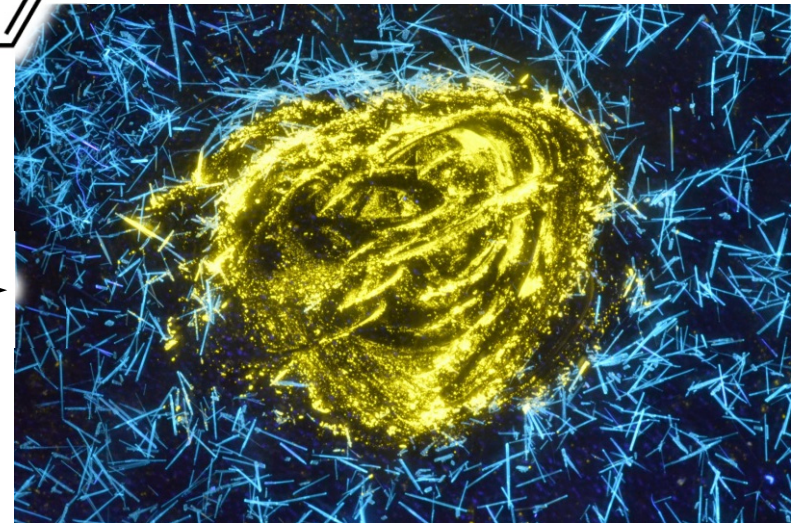
■ 新発見 結晶から結晶へ



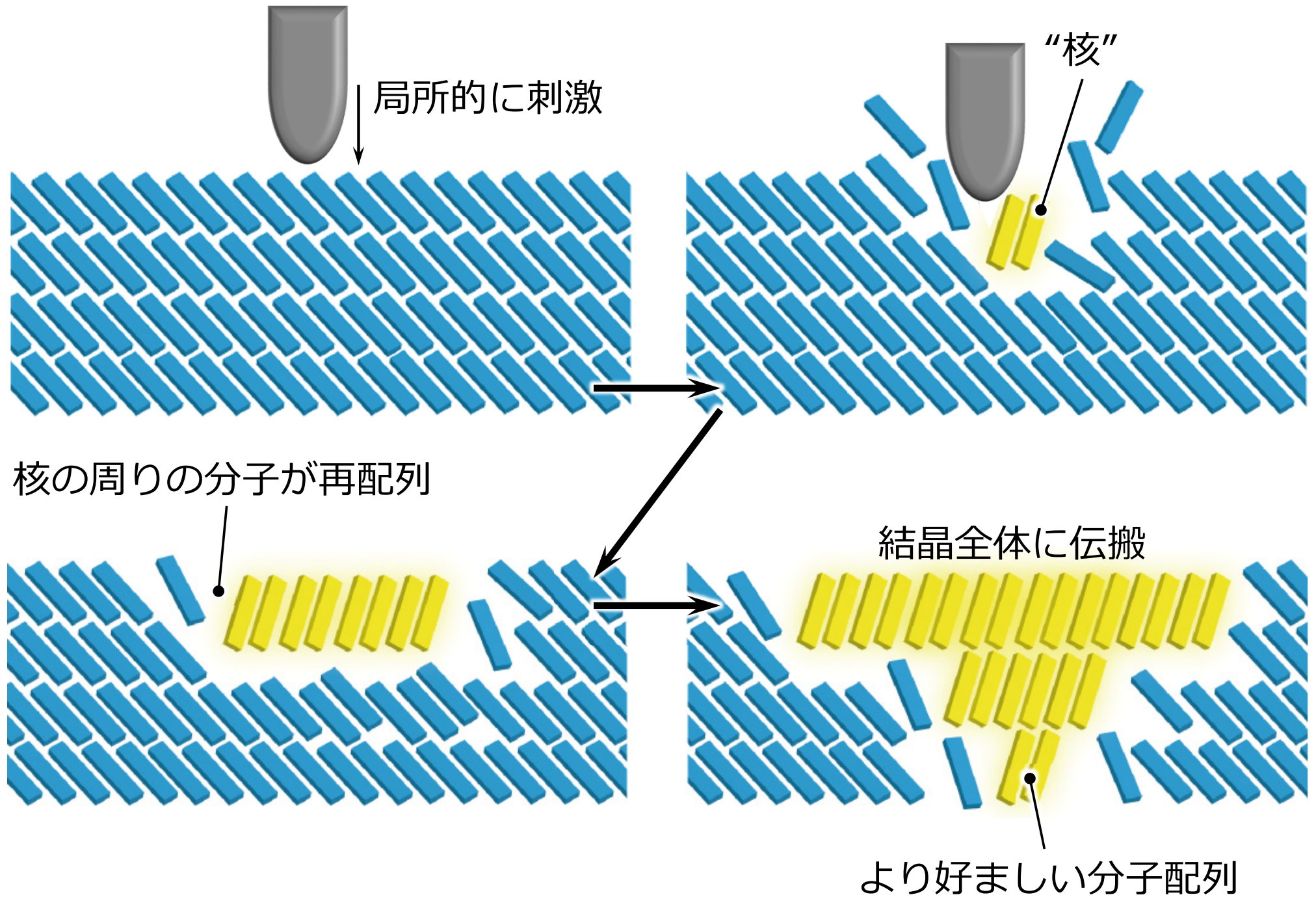
単結晶から単結晶への切り替え



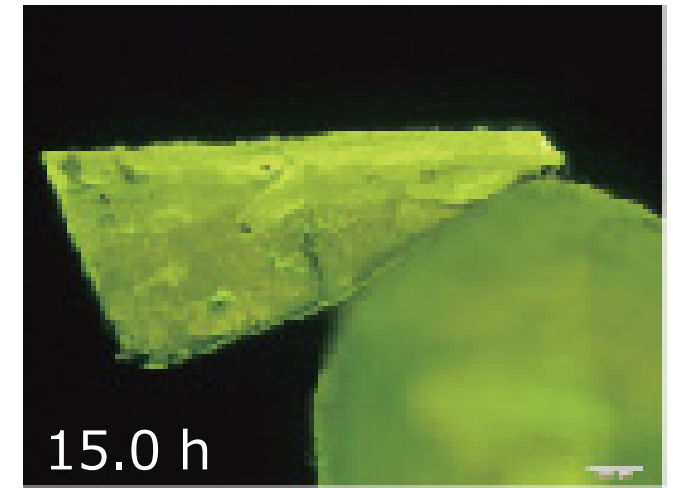
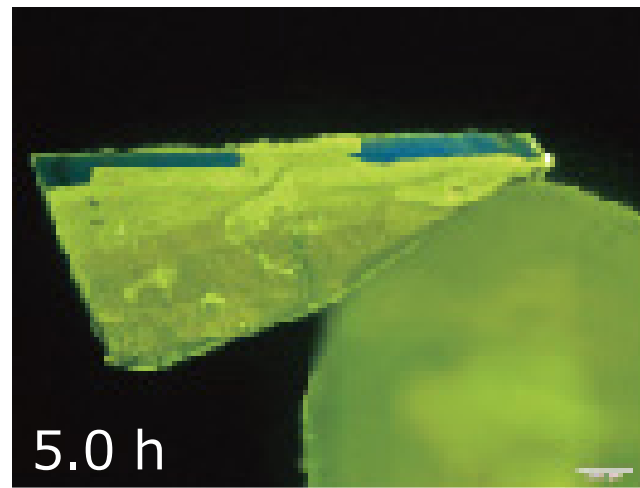
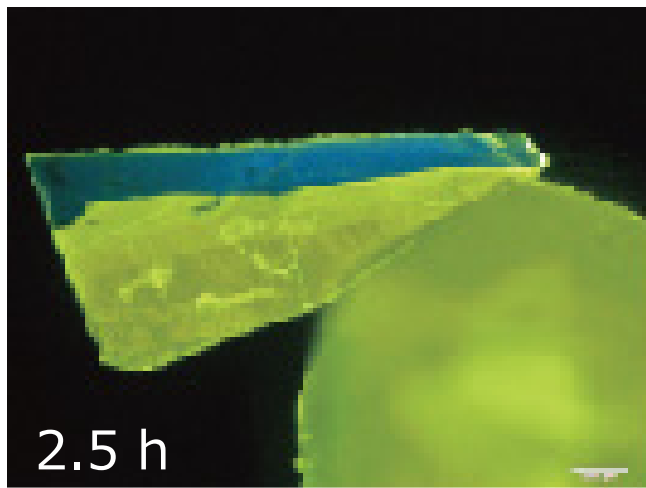
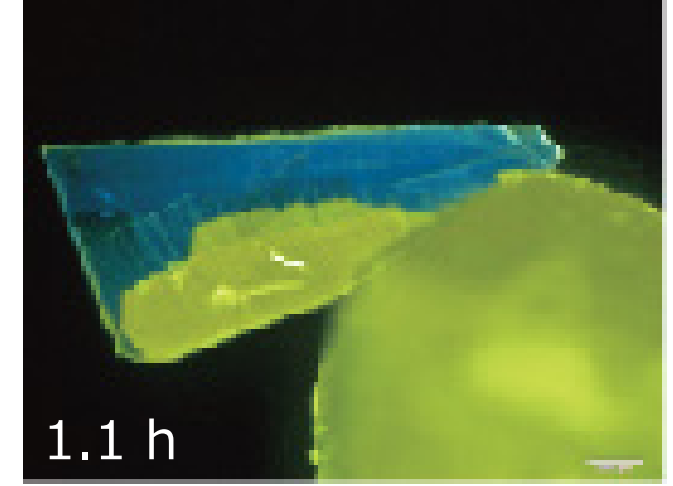
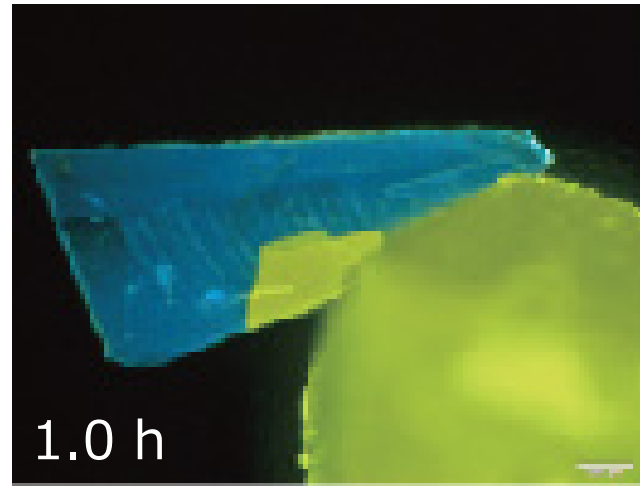
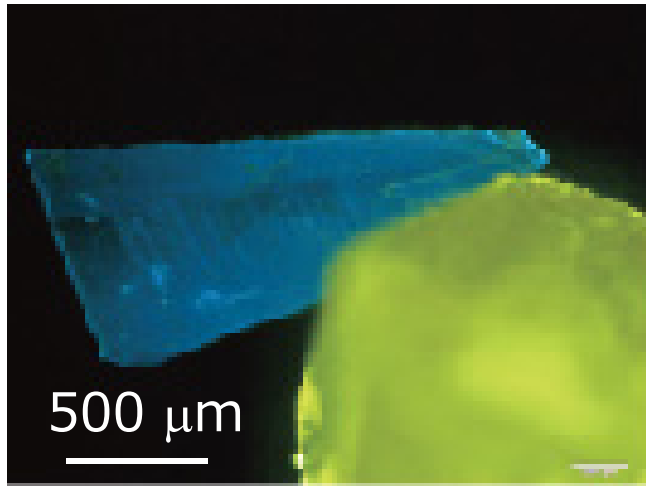
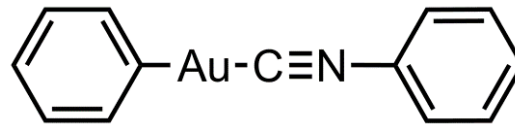
すりつぶす



なぜ色の変化が伝搬した

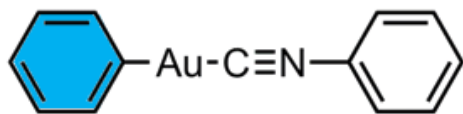


“接触”もきっかけになる

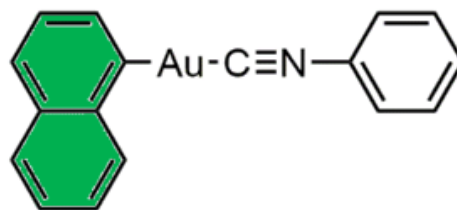


特徴：別の結晶の中の分子が影響を与える

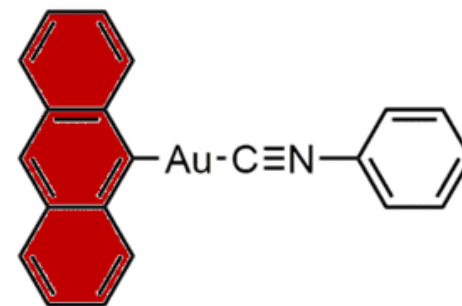
目に見えない発光：赤外発光



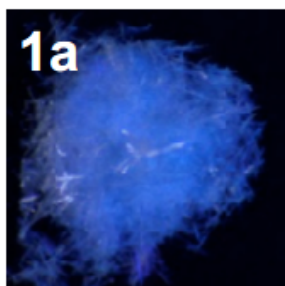
1



2

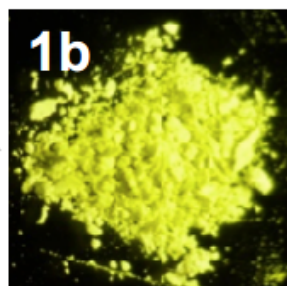


3



1a

機械的
刺激

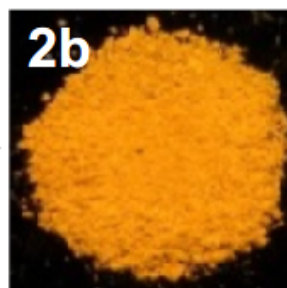


1b

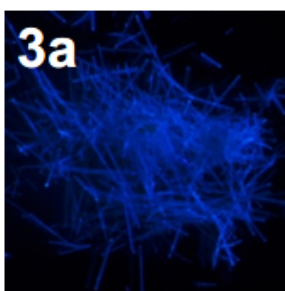


2a

機械的
刺激



2b



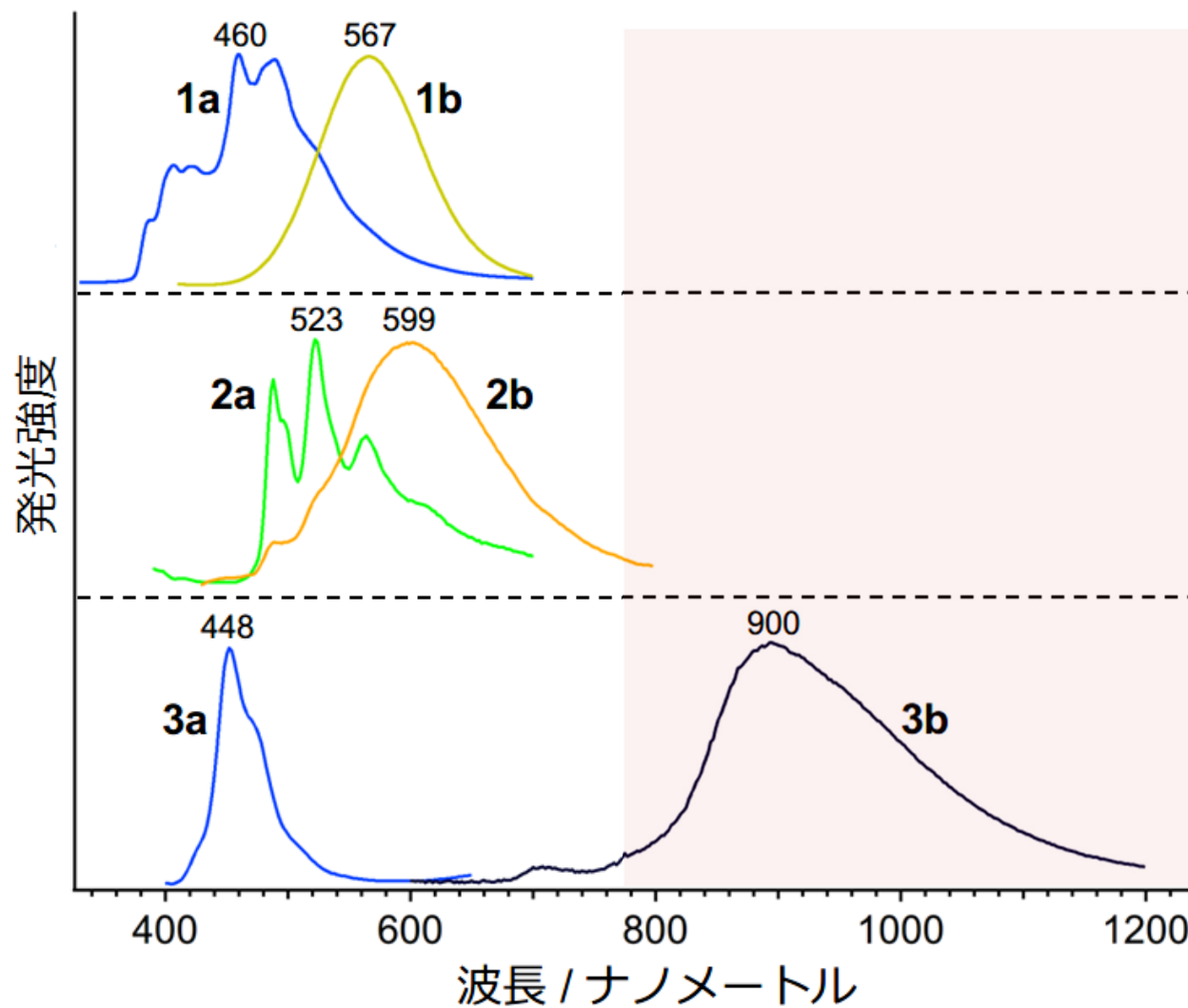
3a

機械的
刺激



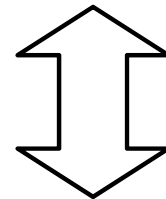
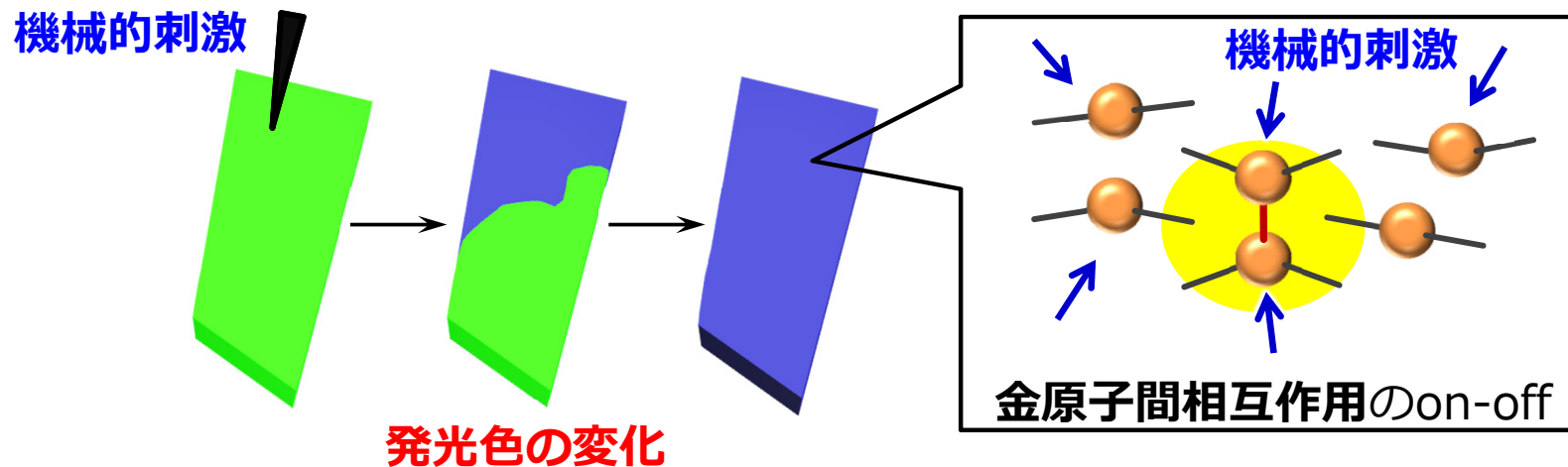
3b

赤外発光
(目に見えない)

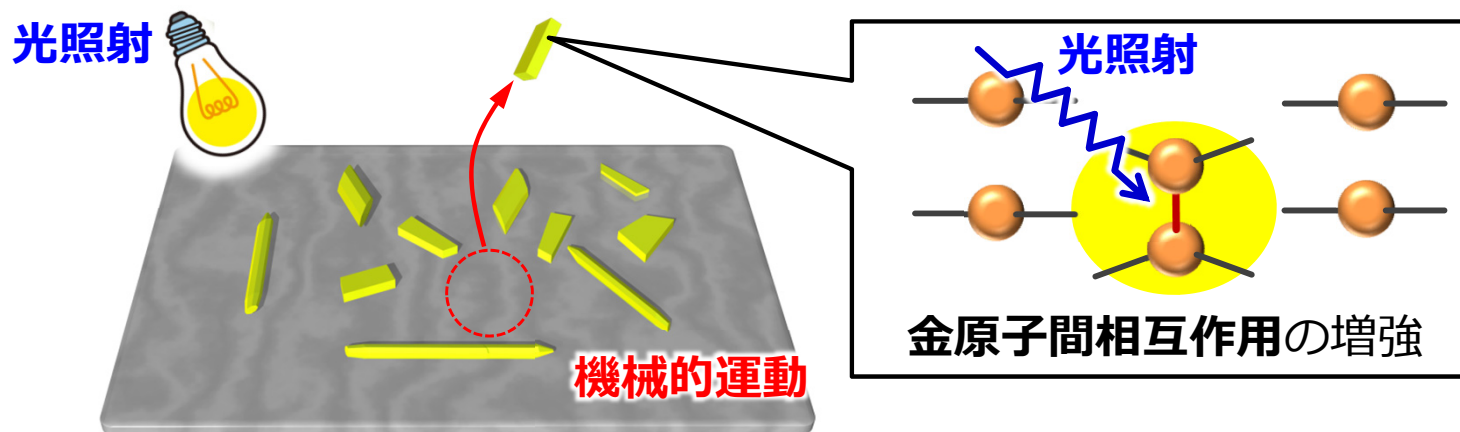


研究成果2：光照射による分子結晶の機械的な運動

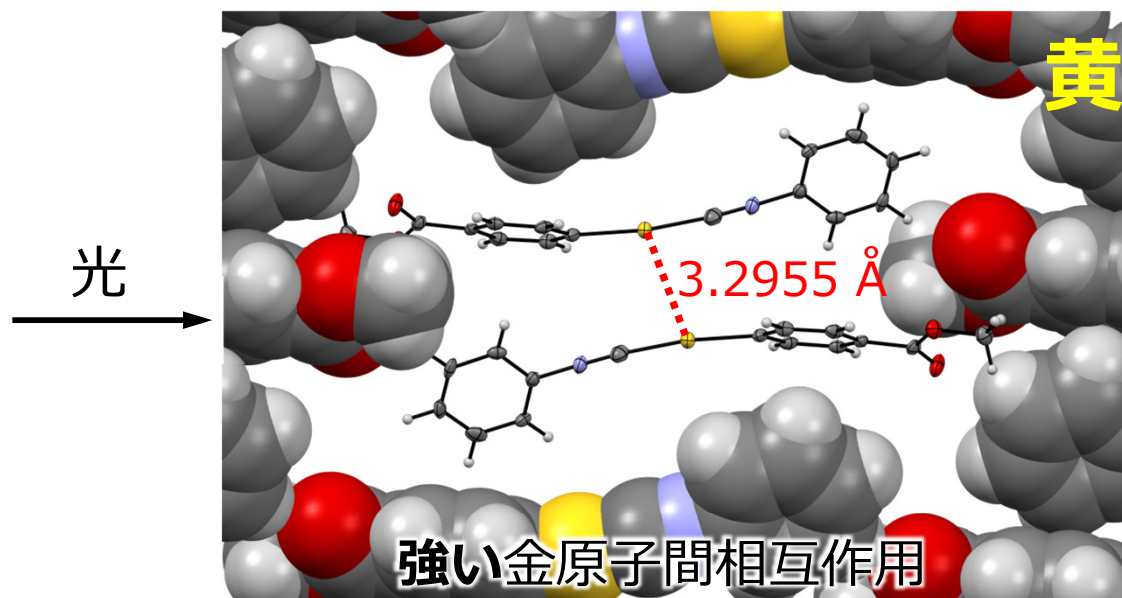
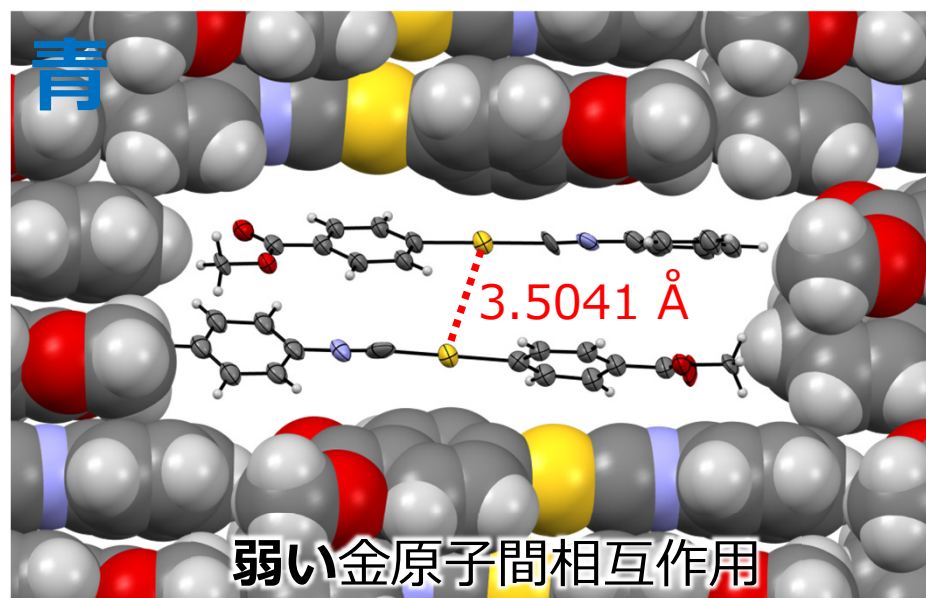
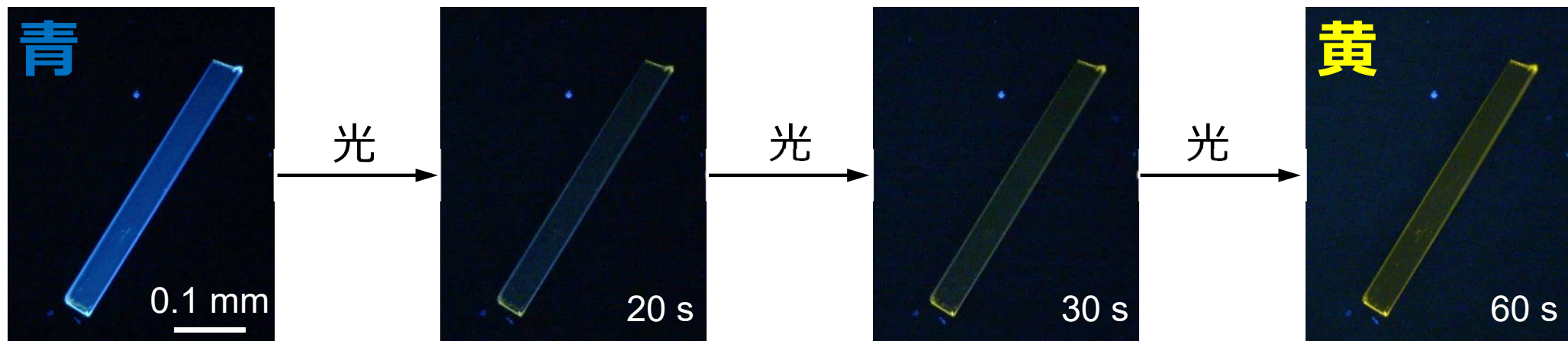
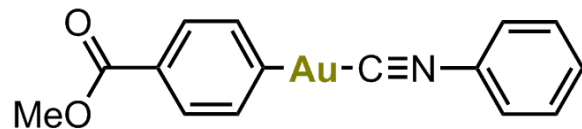
■ 研究成果1：“機械的刺激”の印加 ⇒ “発光”特性の変化



■ 研究成果2：“光”照射 ⇒ “機械的応答”の発現



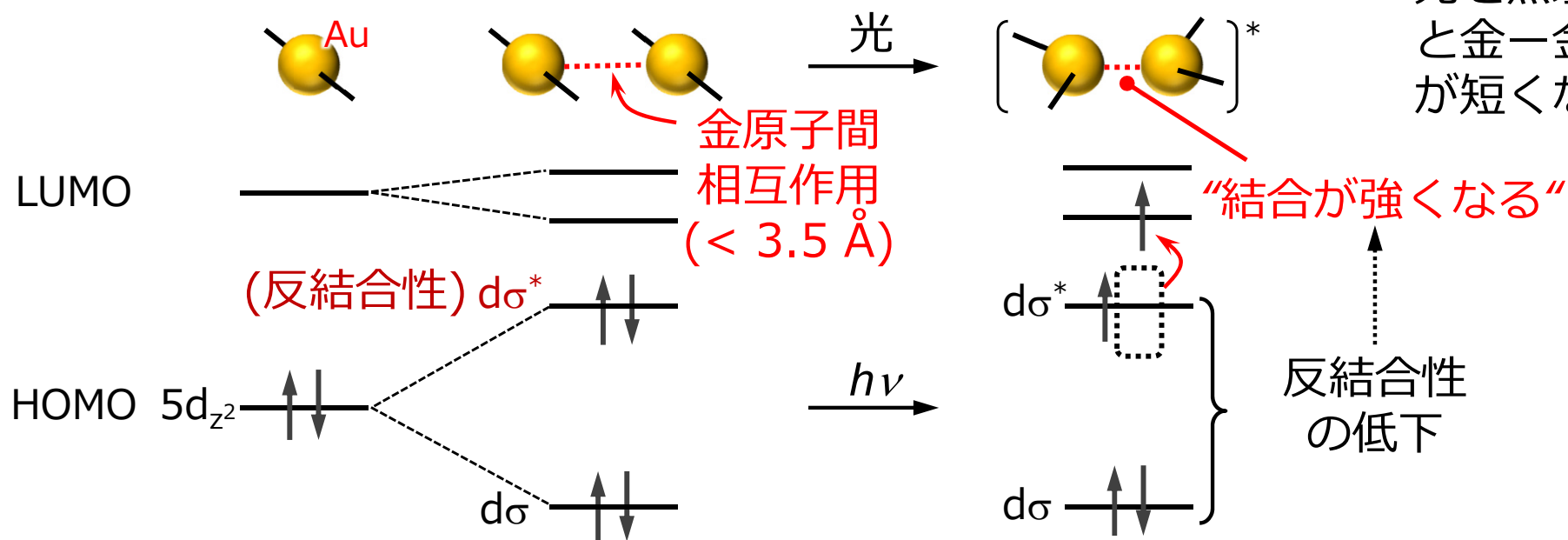
光照射がきっかけとなる分子結晶の機械的な運動



▶ 励起状態における金原子間相互作用の増強が相転移の鍵

光による結晶ジャンプのメカニズム

■ 励起状態における金原子間相互作用の増強のメカニズム

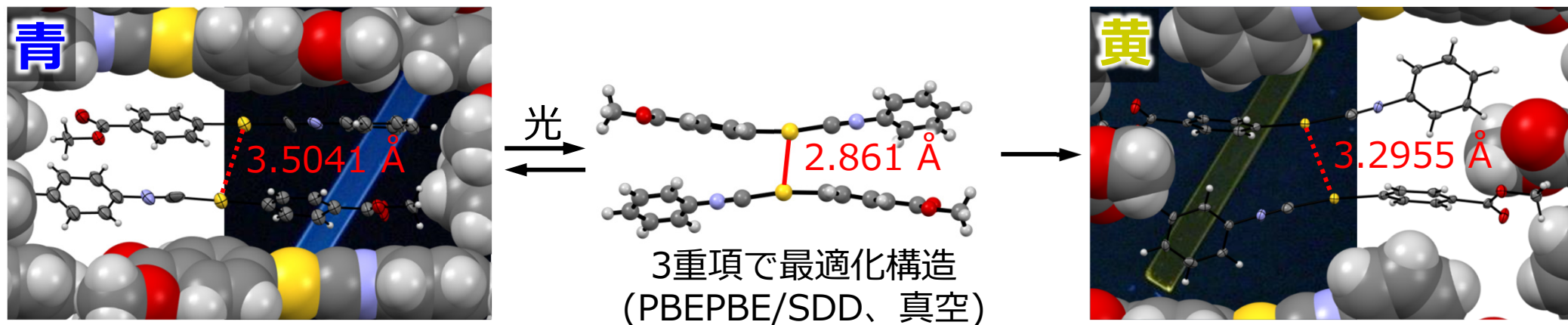


メカニズム:
光を照射すると金-金距離が短くなる

V. W. Yam, E. C. Cheng, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, 37, 1806–1813;

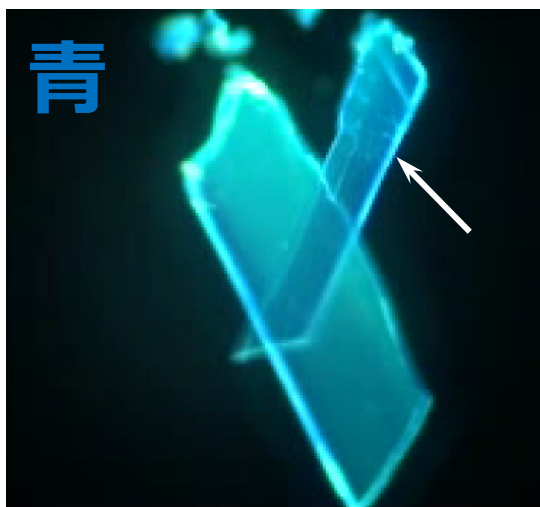
H. H. Patterson, S. M. Kanan, M. A. Omary, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, 208, 227–241.

■ 結晶構造に基づき、計算により金原子間相互作用の増強を確認

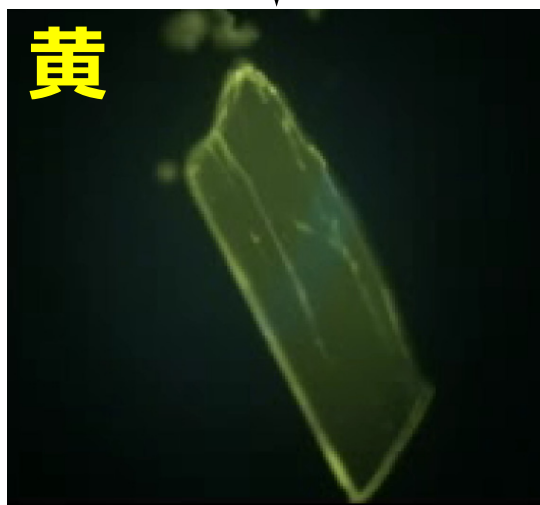


光エネルギーによる機械的応答 (ジャンプ)

■ 光エネルギーを運動 (力) のエネルギーに変換



紫外光照射



▶ 結晶中のミクロな金原子間相互作用の増強が
マクロな結晶の運動につながる

T. Seki, K. Sakurada, H. Ito *Chem. Sci.* 2015, 6, 13933.

まとめ

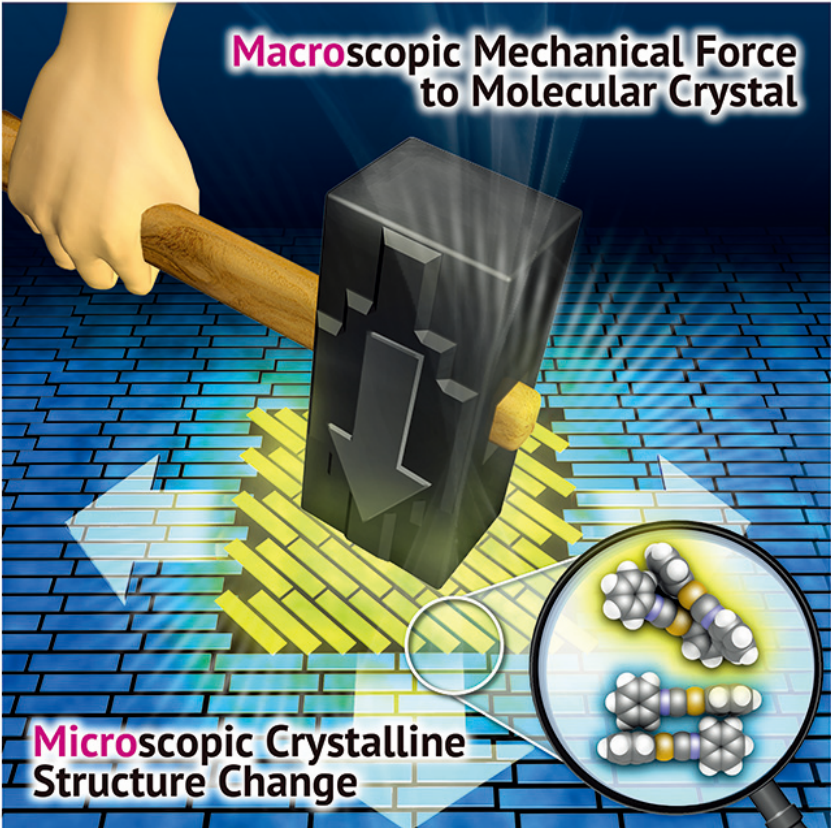
- 小さな分子を並び替え、未知のリアクションを世の中に提案する研究

ChemPubSoc Europe DOI: 10.1002/chem.201504361 CHEMISTRY A European Journal Minireview

■ Molecular Crystals

Molecular-Level Understanding of Structural Changes of Organic Crystals Induced by Macroscopic Mechanical Stimulation

Tomohiro Seki and Hajime Ito^{*(a)}



Macroscopic Mechanical Force to Molecular Crystal

Microscopic Crystalline Structure Change

Chem. Eur. J. 2016, 22, 1–9 Wiley Online Library 1 © 2016 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

These are not the final page numbers! ↗

