

富士フイルム・機能性材料化学賞

北海道大学教授 伊藤 肇氏

Hajime Ito

(業績)「機械的刺激を感知する分子ドミノ相転移型発光性金錯体」

Luminescent Gold Complex with Molecular-Domino Phase Transition
for Sensing Mechanical Stimulations



固体の分子性化合物を機械的に粉碎・磨砕した場合におこる分子の変化、あるいは逆に分子の構造変化が、材料のバルクの性質や形状に与える影響などは不明な点が多く、重要な研究対象である。伊藤肇氏は、機械的刺激に対して、その発光特性が大きく変化するアリアル金イソシアニド錯体を見出し、そのメカニズムの解明と新たな発光材料の設計について多くの成果を上げた。特にある種の金錯体では、微小な機械的刺激を結晶のごく一部に与えるだけで、ドミノ倒し的に結晶全体に相転移が進行し、さらに接触している他の結晶に対しても結晶を超えて相転移が伝搬することを発見した。以下、その業績を示す。

1. 金イソシアニド錯体の発光性メカノクロミズム

2007年、二核金イソシアニド錯体が、発光性メカノクロミズムという非常に興味深い現象を示すことを発見した。この金イソシアニド錯体は、合成した直後は紫外線照射下で青色のフォトルミネッセンスを示すが、スパチュラですすったり、乳鉢ですりつぶすなどの操作を行うと、その発光色が黄色へと変化する。この状態は、サンプル上へジクロロメタンなどの溶媒を少量添加すると、もとの青色の発光性を示す状態にもどる。金(I)錯体は発光性を示すものが多いが、その発光特性は金原子間の相互作用の有無に大きく影響される。X線構造解析やIRなどの結果から、この化合物では、機械的刺激前の固体では金原子間相互作用がないが、機械的刺激を与えると金原子間相互作用が存在する構造に変化することがわかった。この可逆的な発光性メカノクロミズムは世界で初めての発見であり、世界中から注目された。この研究を契機にして、伊藤氏は、数多くの金イソシアニド錯体を設計・合成し、さまざまな発光特性、機械的刺激に対する感受能をもった材料を創成することに成功した。現在では発光性メカノクロミズム化合物が世界中で300種類以上報告されており、本研究はこの研究分野のさきがけとなった研究の1つである。

2. 分子ドミノ型単結晶相転移錯体の発見

上記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、分子構造をよりシンプルにすることによって、別の性質を示す金イソシアニド錯体を見出した。この化合物は、前述の発光性メカノクロミズムを示す化合物と同様に、機械的刺激によって青色発光から黄色発

光へと変化する。この化合物が前述の錯体と大きく異なるところは、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特徴である。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、相転移が自己増殖的に進行していることを意味する。このような単結晶-単結晶相転移現象は世界で初めての発見であり、伊藤氏はこれを「分子ドミノ」と名付けた。

3. 分子間相互作用の光誘起増強を経た結晶相転移とジャンプ現象

上記までの研究とは対比的に、光照射によって分子間相互作用のパターンと結晶構造を変化させ、その変化を機械的な力に変換することを試みた。新しい金イソシアニド錯体を合成し、その光照射下における挙動を観察した。この単結晶に対して光照射を行うと、単結晶-単結晶相転移が進行し、新たな結晶構造をもつ単結晶が得られた。もとの単結晶では、分子間での金原子間相互作用が見られないのに対して、光照射後の単結晶では明確な金原子間相互作用が形成されている。また光照射前後において明確なフォトクロミズムも見られた。結晶内の複数の分子にまたがる励起状態が、分子間の相互作用に影響を与えて、最終的に単結晶-単結晶相転移を引き起こされることを世界で初めて明らかにした。また、この金錯体の結晶は、光照射によるフォトクロミズムと結晶相転移のほかに、ジャンプ現象(photo-salient effect)を示すことが明らかになった。光照射した結晶の大部分は光照射後に亀裂が入るなどの変化が起こるが、1%程度の結晶においては、結晶が数センチほどジャンプする現象が見られた。光照射による金原子間相互作用の増強が結晶構造の変化につながり、ジャンプ現象を引き起こされることが明らかになった。

以上、伊藤肇氏は、有機合成化学を活用して新奇な金属錯体を合成し、それらの可逆的な発光性メカノクロミズム、分子ドミノ相転移、光励起による相転移を伴った結晶ジャンプなど新奇な現象を発見し、現象のメカニズムを明らかにするとともに、新機能につながる分子設計の指針について研究を行い、独創的かつ先端的な成果を得た。これらの成果はいずれも国内外で高い評価を受けている。よって同氏の研究業績は有機合成化学協会富士フイルム・機能性材料化学賞に値すると認め、ここに選定した次第である。