

# 金属錯体を用いた弾性結晶繊維の開発

楠本壮太郎\*

## Elastic crystalline fibres composed of metal complex

Sotaro Kusumoto\*

### 1. 緒言

エラストマー、高分子ポリマー、液晶・柔軟結晶などのソフトマテリアルは、フレキシブルエレクトロニクス、光学デバイス、センサー、人工筋肉、スマートナノマテリアルなどの分野への応用が期待され、大きな注目を集めている。特に、高秩序なソフトマテリアルである応力に応答可能な柔軟な結晶系は、近年ますます注目されている<sup>[1-3]</sup>。結晶が破壊されることなく可能な応答は、結晶の弾性と塑性に大別される。弾性変形とは、結晶に応力が加えられ、変形が生じるが、応力を取り除くと 100%元に戻る。対して塑性変形とは、結晶に応力を加えると同様に變形するが、力を取り除くと曲げられた結晶は元には戻らず永久変形となる変形のことを言う。これら応力に柔軟な結晶の研究は、カフェイン共結晶での発見を機に盛んになった比較的新しい研究分野である<sup>[4]</sup>。結晶の弾性曲げは、結晶内で分子が滑ることなく応力に対応して、分子間が伸縮することで生じる<sup>[5]</sup>。結晶の塑性曲げは、異方的な分子間相互作用強度の存在が重要であり、弱い相互作用が切断及び回復することによって、永久変形である塑性変形が起きる<sup>[6]</sup>。近年、ここ 2,3 年で有機結晶の柔軟性（弾性・塑性）の例が多く報告されているが、金属錯体結晶における同様の報告は非常に限られている<sup>[5,7-11]</sup>。

新しいタイプの繊維を作ることは、材料科学において重要な、発展途上の研究分野である。最近、 $\pi$  共役分子からなるセンチメートルスケールの弾性有機結晶を機械的に分割・剥離し、結晶繊維を得ることが報告されている。これは光化学的あるいは熱的刺激による結晶破壊(サーモサリエント、フォトサリエント)とは異なる<sup>[12,13]</sup>。機械的刺激によって変形する弾性単結晶の開発とその機構の解明は、様々な用途に適した形状の単結晶を製造することができるため、結晶工学の重要な研究分野である。

ここでは、新しい例として、金属錯体による弾性結晶繊維の形成とその特性について報告する。 $\text{H}_2\text{salophen} = \text{N,N'-bis(salicylidene)-o-phenylenediamine}$  の Ni(II)錯体の板状結晶に機械的刺激を加えると、結晶繊維に成形可能であることを見出した。また、機械的な刺激による分割の挙動は、再結晶溶媒を変えることで制御できる。

### 2. 結晶の合成と応力刺激に対する挙動

$\text{H}_2(\text{salophen})$ とその Ni (II)錯体(**1**)を既報の手順で調製した。

**1** と  $1\cdot 1.5\text{CHCl}_3$  の結晶は、メタノール (**1**) とクロロホルム ( $1\cdot 1.5\text{CHCl}_3$ ) から再結晶させ、それぞれの溶媒をゆっくりと蒸発させることにより得た (図 1)。**1** の結晶面を決定し、その結果を図 3c に示す。

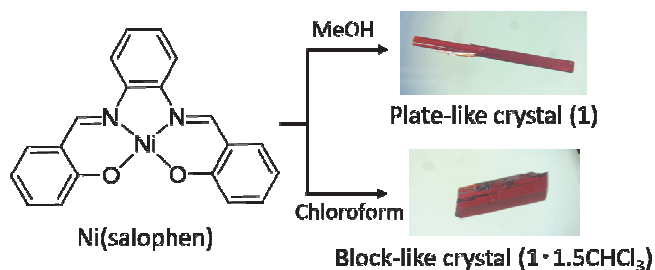


図 1. 板状(**1**)とブロック状( $1\cdot 1.5\text{CHCl}_3$ )の形成および Ni(salophen) の再結晶に使用する溶媒の違いによる結晶形状の変化。

**1** の直線結晶の (001) 面を金属針で押すと (反対側の端をピンセットで押さえながら)、曲がった形状に変化した。同時に、長さ方向に平行に分裂し、繊維状結晶が得られた (図 2a)。このような弾性有機結晶 ( $\pi$  共役分子からなる) の分裂は、これまでも観察されたことがあるが<sup>[14]</sup>、知る限りでは 金属錯体で同様の挙動を示した報告は 1 件のみである<sup>[5]</sup>。**1** の繊維状結晶をループ状に曲げ、ガラス板を外すと、結晶はすぐに元の状態に戻った (図 2b, c)。曲げ戻しのサイクルは何度も行うことができた。結晶の曲げは一方にしか観察されなかった。**c** 方向に沿って曲げることは可能だが、**b** 方向に沿って曲げると即座に破壊された。これは結晶の構造異方性を反映していると言える。曲げひずみ ( $\epsilon_n$ ) は、オイラー・ペルヌーイ方程式  $\epsilon_n = (t/2R)$  を用いて見積もられる。ここで、 $t$  は結晶の厚さ ( $26.1\mu\text{m}$ )、 $R$  は弾性の限界まで曲げた結晶の半径であり  $129\mu\text{m}$  と測定された。これらのデータから計算される **1** の  $\epsilon_n$  値は 10.1%であり、ほとんどの分子性結晶は **1** より低いことが示されているため、これまで報告されている値よりもかなり高いことがわかる。例えば、 $\text{CdBr}_2(\text{Brpz})_2$ <sup>[8]</sup>では 0.8%、1,4-bis[2-(4-メチルチエニル)]-2,3,5,6-テトラフルオロベンゼンでは 4.3%<sup>[15]</sup>、dithieno [3,2-a:2',3'-c]phenazine では 2.8%<sup>[16]</sup> だが 1,4-bis [2-(4-methylthienyl)]-2,3,5,6 tetrafluorobenzene では 14.28%<sup>[17]</sup> である

\*助教 物質生命化学科

Assistant Professor, Dept. of Material and Life Chemistry

ことが示された。結晶の厚みや円弧半径の測定誤差の可能性を考慮しても、 $\epsilon_n$ の値が10.1%というのは、これまで報告されている金属錯体の結晶の中で最も高い値であることがわかる。

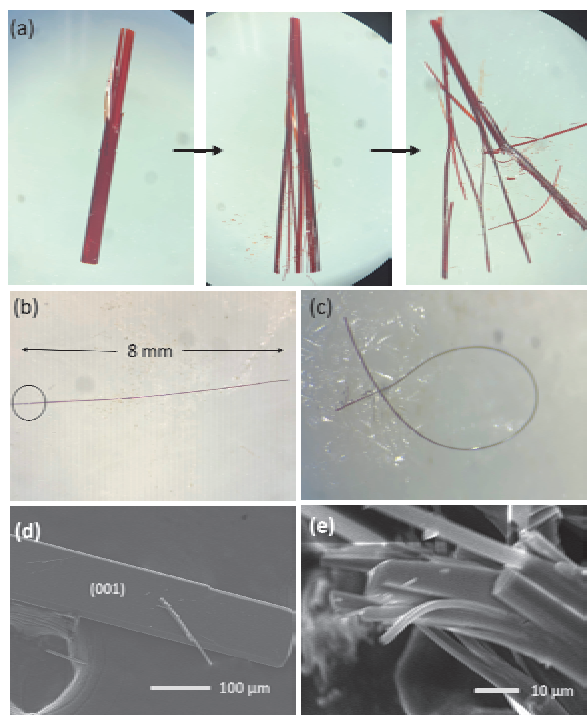


図 2. (a) 機械的刺激による板状結晶の繊維状結晶への段階的変換。(b,c) 繊維状結晶の弾性曲げ。(d)板状結晶のSEM画像。(e)機械的な力によって剥離した結晶繊維の先端。

クロロホルムからの再結晶で得られた **1**-1.5CHCl<sub>3</sub> のブロック状結晶は、厚さ 30μm 以上、幅 50μm 以上、長さ 1-5mm であった。**1**-1.5CHCl<sub>3</sub> は結晶 **1** とは異なり、ピンセットで持ち、金属針で最大面の中央を押すと、曲がることなく割れることが分かった。

図 2d,e に、**1** の板状結晶と繊維状結晶の両方の走査型電子顕微鏡 (SEM) 画像を示す。板状結晶の (001) 面は滑らかな表面を呈し、これは多結晶ではないことを示している (図 2d)。さらに、分割前と分割後の **1** の結晶は、すべての面で平滑であることがわかる。また、細い繊維が曲がったり、ねじれたりしているものも観察され、高い柔軟性があることがわかる。また、板状結晶は、機械的刺激を与えると、非常に細い繊維 (厚みと幅が 5μm 以下) に成形可能であることが分かった (図 2e)。

### 3. 単結晶構造解析

**1** と **1**-1.5CHCl<sub>3</sub> の単結晶 X 線構造解析 (SXR) を行い、構造と曲げの関係を調査した (図 3)。**1** は格子空間群  $P2_12_12_1$  で  $Z=4$  で結晶化した。結晶格子内には溶媒分子は存在しなかった。外側のベンゼン環の間に形成される二面角は  $13.44^\circ$  で、この分子がわずかに湾曲した形状をとっていることがわかる (図 3b)。これらは Ni--- $\pi$  相互作用 ( $d = 3.83 \text{ \AA}$ ) および C---O 相互作用 ( $3.04 \text{ \AA}$ ) により [100] 方向に滑り積層されている (図 3c)。これらの 1 次元分子は隣接する 1 次元配列と C-H--- $\pi$  相互作用 ( $d = 2.81 \text{ \AA}$ ) および水素結合 ( $d = 2.33\text{-}2.56 \text{ \AA}$ ) により相互作用していた。**1**-1.5CHCl<sub>3</sub> は空間群  $P\bar{1}$  で 2 つの独立した錯体として結晶化した。その 1 次元分子間配列は、

Ni(salophen)分子間の[010]方向の  $\pi$ --- $\pi$  相互作用 ( $d = 3.76\text{-}4.76 \text{ \AA}$ ) により安定化されていた。2 つの独立した Ni(salophen)分子は、head-to-tail で配置され、Ni-Ni 距離が  $3.32 \text{ \AA}$  と  $3.14 \text{ \AA}$  の短い 2 量体を形成していた。クロロホルム分子は 1 次元配置間に置かれ、積層 Ni(salophen)錯体のフェノキシ基と水素結合 ( $d = 2.07\text{-}2.14 \text{ \AA}$ ) を形成していた。このことから、クロロホルム分子を結晶に導入することで、機械的に脆い結晶形成に繋がった。

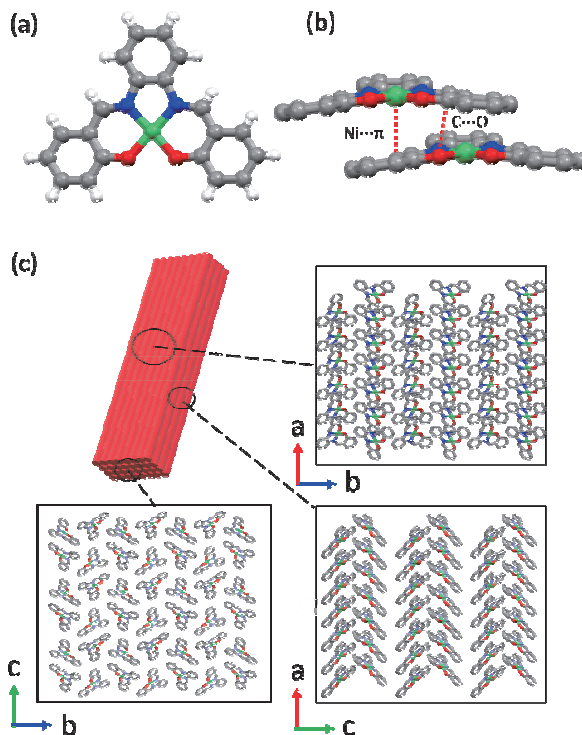


図 3. (a)**1** の分子構造 (b)二分子間の Ni--- $\pi$  と C---O の分子間相互作用による積層 (c)**1** の結晶の Fax index による模式図

### 4. 分子間相互作用強度計算を用いた柔軟性の考察

さらに錯体の定量的な分子間相互作用を調べるために、エネルギーフレームワーク解析を適用した<sup>[18]</sup>。エネルギーフレームワークとは、結晶中の分子間の相互作用を、分子対の相互作用エネルギー (IE) の強さに基づきマッピングしたもので、円筒形のチューブで表現される。チューブの太さは、それぞれの二量体の安定化エネルギーの強さに比例している。最近、エネルギーフレームワーク解析により、分子間相互作用強度と結晶の硬さの関係が明らかにされつつある。**1** と **1**-1.5CHCl<sub>3</sub> のエネルギーフレームワークを図 4 に示す。**1** の相互作用トポロジーでは、最も太いチューブ ( $IE = -78.5 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) で表されるほぼ平面状の分子が最もエネルギー的に安定化されていることがわかる。他の相互作用トポロジーは、より小さな円筒形のチューブ ( $-5.6 \sim -41.4 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) で表現される。これらの異方的な相互作用トポロジーは、高弾性や結晶性繊維への機械的成形に重要な役割を果たすことが考えられる。**1**-1.5CHCl<sub>3</sub> の相互作用トポロジーでは、*b* 軸方向のニッケル錯体間の  $\pi$ - $\pi$  相互作用に基づく強い相互作用 ( $IE = -115 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) と *ac* 面内のクロロホルムとの水素結合による強い相互作用 ( $IE = -128.2 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) が観察された。錯体 **1** と比較して、結晶 **1**-1.5CHCl<sub>3</sub> には強い相互作用が存在するため、弾

性変形時の曲げひずみに対応する分子のストレスを緩和能力が低くなっていることがわかった。

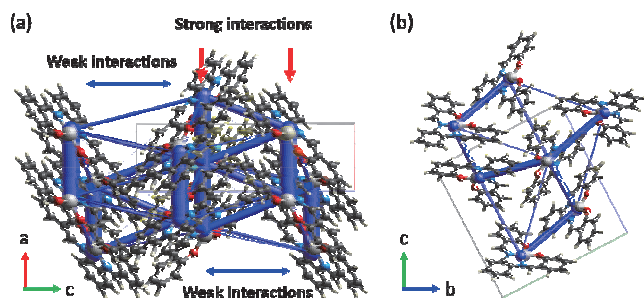


図 4. エネルギーフレームワーク解析。分子間相互作用の Total energy を (a) b 軸方向から見た場合と (b) a 軸方向に見た場合

### 5. 放射光を用いた局所 X 線構造解析

応力を受けた弾性結晶が、機械的応力の除去後に回復する場合、すべての分子が元の（熱力学的に安定な）状態に戻らなければならない。これを考察するために、**1** の繊維状結晶をループ状に曲げて単結晶 X 線に装着し、オーストラリアの放射光で可能なマイクロフォーカス XRD を用いてこの現象を評価した（図 5）。繊維状結晶の直線部分の XRD パターンとは対照的に、曲げた部分にはいくつかの細長い回折点が見られた。これは、分子間の非共有結合が伸びたり縮んだりして長距離秩序が失われ、曲げによって生じた分子間距離の差が反映されているためと考えられる（図 6）。

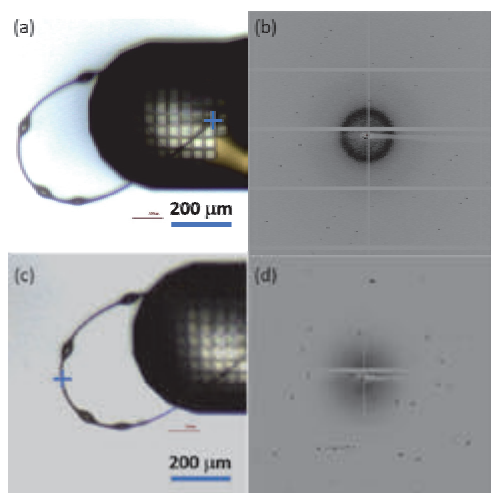


図 5. ループ状に曲げた **1** の結晶と、マイクロビーム（直径 7.5 μm）で得られた回折パターン。結晶の直線部分(b)と曲げた部分(d)の回折パターン（図 a、c の中の青い×印は X 線焦点）。

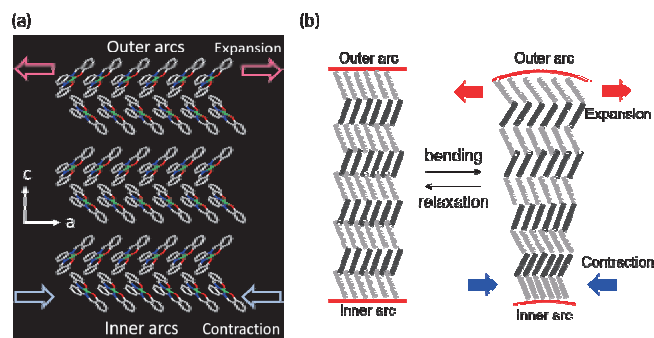


図 6. (a) b 軸方向から見た分子充填構造。(b) 弾性屈曲のメカニズムを図式化したもの。

### 6. まとめ

結論として、Ni<sup>II</sup>(salophen)からなる弾性的に柔軟な結晶を報告した。これはサレン配位子ファミリーの金属錯体単結晶として初めて柔軟な挙動（塑性または弾性）を観察したものである。また、機械的な刺激により、**1** の板状結晶を繊維状結晶に変化させることができることを実証した。この変化は、Ni(salophen)分子がほぼ平面的にスリップスタックした 1 次元集合体の存在を反映している。また、クロロホルムを結晶格子に取り込むことで、結晶の堅牢性を調整できることも確認された。本研究は、電子デバイスへの応用が期待される金属錯体ベースの新規結晶性繊維のさらなる開発への扉を開くものである。この目標に向けて、現在、サレンをベースとした π 共役型配位子を持つ他の金属錯体の研究を進めている。

### 謝辞

本研究は、筆者が博士課程において熊本大学 速水研究室にて行った研究(Inorg. Chem., 2021)である。本研究を進めるにあたって、ご指導いただきました速水真也先生、中村政明先生、Yang Kim 先生、オーストラリアの放射光での測定をしてくださった Yingjie Zhang 先生、実験を手伝ってくださった杉本祥君には厚く御礼申し上げます。

### 参考文献

- [1] A. J. Thompson, A. I. C. Oru , A. J. Nair, J. R. Price, J. McMurtrie and J. K. Clegg, *Chem. Soc. Rev.*, 2021, **50**, 11725-11740.
- [2] S. Das, A. Mondal and C. M. Reddy, *Chem. Soc. Rev.*, 2020, **49**, 8878-8896.
- [3] P. Naumov, S. Chizhik, M. K. Panda, N. K. Nath and E. Boldyreva, *Chem. Rev.*, 2015, **115**, 12440-12490.
- [4] S. Ghosh and C. M. Reddy, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2012, **51**, 10319-10323.
- [5] A. Worthy, A. Grosjean, M. C. Pfrunder, Y. Xu, C. Yan, G. Edwards, J. K. Clegg and J. C. McMurtrie, *Nat. Chem.*, 2018, **10**, 65-69.
- [6] M. K. Panda, S. Ghosh, N. Yasuda, T. Moriwaki, G. D. Mukherjee, C. M. Reddy and P. Naumov, *Nat. Chem.*, 2015, **7**, 65-72.
- [7] M. Yoshida, Y. Makino, T. Sasaki, S. Sakamoto, S. Takamizawa, A. Kobayashi, M. Kato, *CrystEngComm*, 2021, **23**, 5891-5898.
- [8] B. Bhattacharya, A. A. L. Michalchuk, D. Silbernagl, M. Rautenberg,

- T. Schmid, T. Feiler, K. Reimann, A. Ghalgaoui, H. Sturm, B. Paulus, F. Emmerling, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2020, **59**, 5557-5561
- [9] B. B. Rath, J. J. Vittal, *Chem. Mater.*, 2021, **33**, 4621-4627.
- [10] M. Pisacić, I. Biljan, I. Kodrin, N. Popov, Z. Soldin, M. Đakovic, *Chem. Mater.*, 2021, **33**, 3660-3668
- [11] M. Dakovic, M. Borovina, M. Pisacic, C. B. Aakeroy, Z. Soldin, B.-M. Kukovec, I. Kodrin, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2018, **57**, 14801-14805.
- [12] B. B. Rath and J. J. Vittal, *J. Am. Chem. Soc.*, 2020, **142**, 20117-20123.
- [13] K. Omoto, T. Nakae, M. Nishio, Y. Yamanoi, H. Kasai, E. Nishibori, T. Mashimo, T. Seki, H. Ito, K. Nakamura, N. Kobayashi, N. Nakayama, H. Goto and H. Nishihara, *J. Am. Chem. Soc.*, 2020, **142**, 12651-12657.
- [14] S. Hayashi and T. Koizumi, *Chem. Eur. J.*, 2018, **24**, 8507-8512.
- [15] S. Hayashi, T. Koizumi, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2016, **55**, 2701-2704.
- [16] M. Annadhasan, A. R. Agrawal, S. Bhunia, V. V. Pradeep, S. S. Zade, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2020, **59**, 13852-13858.
- [17] S. Hayashi, T. Koizumi, *Chem. - Eur. J.*, 2018, **24**, 8507-8512.
- [18] M. J. Turner, J. J. McKinnon, S. K. Wolff, D. J. Grimwood, P. R. Spackman, D. Jayatilaka, M. A. Spackman, CrystalExplorer17.