

令和 3 年 5 月 24 日現在

機関番号：14401

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18K05080

研究課題名(和文) 弱い分子間相互作用のみからなる分子性細孔の可逆な構造変化による機能創出

研究課題名(英文) Preparation of Functional Organic Molecular Crystallin System Showing Reversible Structure Transformation

研究代表者

焼山 佑美 (Yakiyama, Yumi)

大阪大学・工学研究科・准教授

研究者番号：60636819

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では弱い分子間相互作用を基盤に分子性結晶を適切にデザインすることで、ゲスト分子の吸脱着や外部刺激添加により、機能および構造をスイッチさせる事のできる柔軟な結晶性ホストの創出を目的として、X字型構造を有する分子インダネジオン二量体を基本骨格とした研究を展開した。その結果、置換基部分を様々に変える事によるチャネル構造の変化やチャネル内環境、チャネルサイズの拡張に成功し、結晶性ホストとしての高いスケラビリティを確認する事ができた。さらに外部刺激に対する応答性についても詳細に検討を行い、目的とする「軟らかい機能性結晶」創出への第一歩となるデータを得る事に成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究の成果は、結晶性材料の弱点を補い、そのポテンシャルを最大限に生かすことへの具体的な解決に貢献できると期待できる。また、材料のしなやかさは外部環境に対する安定性、ひいては高寿命化を同時にもたらす。本研究を今後も継続・発展させることで得られる成果を既に確立された結晶性材料に適用すれば、堅さ・もろさの改善による省エネルギー化も達成され、持続可能な社会へ向けての一層の発展が促される。

研究成果の概要(英文)：In this project, we investigated X-shape indanedione dimer-based systems with focusing on the formation of weak intermolecular interaction within them for the purpose of the invention of new type of "soft" crystalline hosts which can cause structural and fund functional switching by the addition of outer stimuli. As the result, we succeeded the preparation of various kinds of the host systems as well as the modification of channel size and the electronic state within the channel, showing the high scalability of our indanedione dimer-based system as crystalline hosts. We also succeeded to obtain the first clear proof that our system can be the seeds for the "soft functional crystal" which can flexibly respond to outer stimuli to change its structure and function.

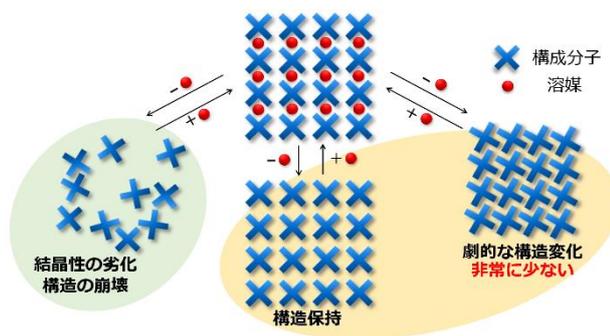
研究分野：構造有機化学、有機結晶化学

キーワード：刺激応答性 分子性結晶 分子認識 ホストゲスト相互作用 1次元チャネル構造 結晶構造変換

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

1. 研究開始当初の背景

細孔性化合物はガス吸着や物質の分離、センサーや触媒などへの応用の観点から非常に有用である。こうした細孔性化合物を有機物のみから構築する試みとして、共有結合や水素結合といった強固な化学結合を利用した COF (Covalent Organic Framework) や HOF (Hydrogen-bonding Organic Framework) といった例が近年盛んに報告されている (T. Ben, et al. *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 1515)。また興味深いことに、溶媒を取り込むことで、弱い分子間相互作用のみで細孔性化合物を構築する例も知られている (P. Sozzani, et al. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2000**, *39*, 2695; N. B. McKeown, et al. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, *48*, 3273)。これら弱い分子間相互作用を基盤とした分子性結晶は適切にデザインすることで、ゲスト分子の吸脱着や構造変化に際し、細孔構造を柔軟に変化させる、外部応力に対して塑性・弾性変形を示す、といった機能および構造ともにソフトな性質が期待できる。さらに重金属を含まないことから、新たな機能性結晶ホスト材料の基盤となり得る可能性を大いに秘めている。しかし、分子性結晶はゲスト脱着後は結晶性を失いアモルファス化するものが多く、結晶性を保ったまま一度非細孔構造に変化したのち再度分子吸着能を示す可逆な例はこれまで数例にとどまる。そのため、その応用に向けては分子設計についての明確な指針や、結晶構造中における相互作用についての詳細な知見を得ることが急務である。



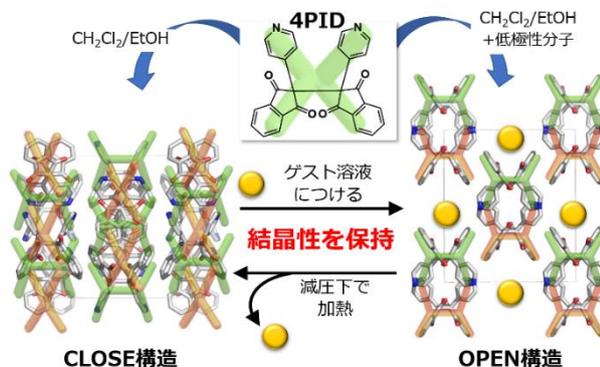
2. 研究の目的

本研究では以下の2つのテーマを設定した。

①「構造の可逆性」を有する細孔構造をもたらす因子の解明

4-ピリジル基導入インダンジオン二量体 (4PID) の包接特性について検討を進める。さらに窒素原子の位置や数などを変化させたインダンジオン二量体の合成・結晶化を行う。これにより、弱い分子間相互作用からなる「構造の可逆性」を示す柔軟な細孔性化合物を得るための知見を蓄積し、その設計指針を確立する。

これまでの研究で申請者らは 4PID が弱い分子間相互作用からなる細孔性-非細孔構造間での「構造の可逆性」を有する柔軟な結晶性細孔構造を与える初めての例であることを見いだしている。本研究は新たな細孔構造体としての応用に向け、重要かつ独自性の高いテーマである。



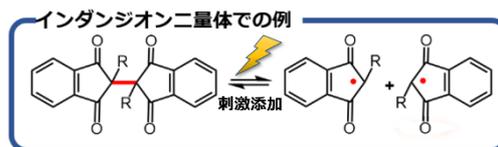
②インダンジオン二量体の包接特性を利用した機能創出

a) 塑性変形を示す包接結晶の合成

近年、外部応力を加えることで塑性変形を示す結晶が多々報告されており、その設計指針としてハロゲン-ハロゲン相互作用の導入が提案されている (C. M. Reddy, et al. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 13561)。そこで、「構造の可逆性」を示す細孔構造を構築するインダンジオン二量体にハロゲン部位を導入することで、塑性変形を起こす細孔性結晶へと導く。この細孔性結晶では塑性変形を起こした部分からゲスト溶媒が抜けていくことも十分あり得る。この場合、再度結晶をゲスト溶媒に浸すことにより元の形状にもどる形状記憶型結晶を与えることが期待できる。

b) インダンジオン二量体の動的炭素-炭素結合と包接挙動とを組み合わせた機能性材料の開発

右図に示すようにインダンジオン二量体は、光・熱・応力をトリガーとする中心炭素-炭素結合の開裂により、ラジカル単体2分子との間で可逆に変化することが知られているが (Pisarenko, L. M. *et al. Zzv. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Khim., 1987, 2861*), **4PID** では転移温度が非常に高い。そこで既知文献 (A. H. Winter, *et al. J. Org. Chem. 2017, 82, 6497*) を参考に、置換基部位としてより電子供与性の高い置換基を用い、インダンジオン二量体に動的炭素-炭素結合を導入する。これを用いてゲスト包接結晶を作成し、先の外部刺激を印加することによりラジカル部位を発生させ、特異な発光・変色・伝導性・強磁性等を示す機能性結晶の創出を目指す。これらの性質は、もともと包接されているゲスト分子に応じて様々に変化すると考えられ、多岐にわたる機能の創出が可能と期待できる。



3. 研究の方法

テーマ毎の具体的な計画は以下の通りである。

①「構造の可逆性」を有する細孔構造をもたらす因子の解明

4-ピリジル基導入インダンジオン二量体の包接特性を明らかにすべく、**4PID**のガス吸着特性・吸着熱の評価を行う。また量子科学計算等により、細孔構造形成に寄与する分子間相互作用を解明する。さらに、窒素原子の位置や数の異なるヘテロ環や、より電子供与性を高めた4-アミノフェニル基、ハロゲンピリジン誘導体等を置換基としたインダンジオン二量体の合成を行い、多様な溶媒系からの再結晶化と結晶X線構造解析による包接構造・ゲスト脱着後の構造の解明を通して置換基がもたらす細孔構造形成への寄与を明らかにする。上記を通し、弱い分子間相互作用からなる「構造の可逆性」を示す柔軟な細孔性化合物の設計指針を確立する。

②インダンジオン二量体の包接特性を利用した機能創出

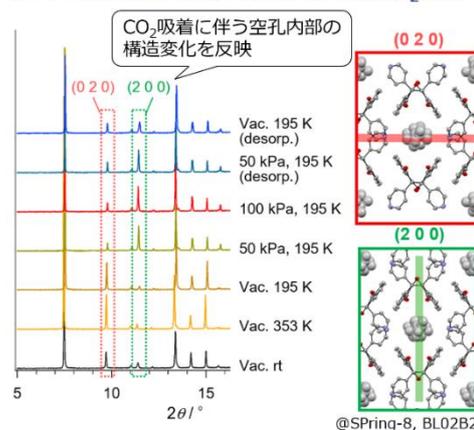
ゲスト分子として、様々な機能性分子を導入することで、包接による各物性への構造的・電子的なを明らかにする。得られた種々のインダンジオン二量体の細孔性結晶に対し、光照射、加熱、外部応力の添加による結晶外形や色、発光色の変化を顕微鏡や固体UV、蛍光スペクトルで検討する。さらに回折系上での直接UV照射や加熱、DACを用いた静水圧添加による *in situ* X線結晶構造解析を実施する。時間変化や温度、加圧具合に伴う詳細な構造変化に関する情報を蓄積する。

4. 研究成果

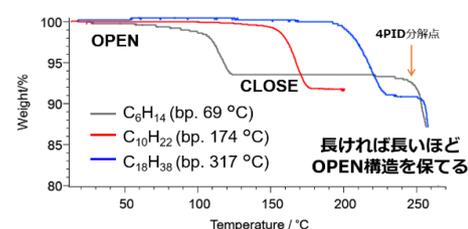
1) **4PID** 結晶の分子包接特性

これまでに **4PID** が種々の溶媒極性を「認識」し、非極性溶媒存在下で結晶化させる事により1次元チャンネルを有する「**OPEN**」、極性溶媒存在下でチャンネルの閉じた「**CLOSE**」構造を選択的に与えることを見いだした。これらについて各種ガス吸着特性を評価した結果、**OPEN** 構造において、チャンネル内部に溶媒分子を含む状態であっても CO_2 吸着挙動を示す事がわかった。このことは、チャンネル内部のゲスト分子が激しく運動することで生まれるスペースによるものと考えられ、内部へ取り込むゲスト分子を変えることによる分子吸着特性の制御につながる。またゲストアルカンの鎖長変化に伴う **OPEN** 構造の熱的安定性についても明らかにした。例えば、炭素数6のヘキサン導入体では 120°C 前後で **CLOSE** 構造へと変化するが、より骨格との相互作用の大きい炭素数18のオクタデカンに変換すれば、その熱安定性を 200°C 付近にまで向上させることが可能となる。さらにアントラセンを初め

◆ヘキサン存在下**4PID-OPEN**構造への CO_2 吸着



◆アルカン鎖長に基づく**OPEN**構造の安定性変化



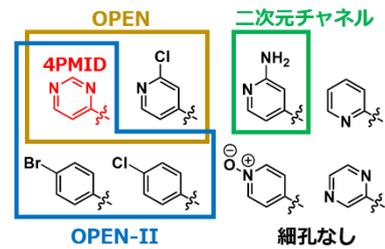
とするアセン類の取り込みにより、アントラセン単体とは大きく異なる発光色・発光強度の発現も確認している



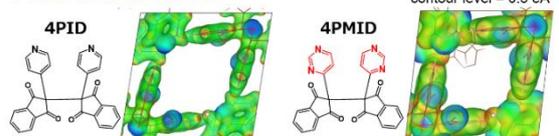
2) 置換基部位変換による効果の解明

置換基部位を種々に変換させることによる結晶構造やその性質変化についても数多くの知見を得た。例えば、ピリジン骨格内に窒素原子を追加したピリミジリンダンジオン二量体 (**4PMID**) においては、**4PID** と同様の **OPEN** 構造を与えた。量子化学計算の結果、ここでは窒素原子の導入により、**4PID** に比べてより Polar な空間が実現されている事が明らかとなった。その結果、**4PID** では困難であったアセトンや DMSO、DMF といった高極性分子の取り込みが可能となった。また、CS₂ を部分的に取り込んだ際には、減圧によりチャンネル構造を保持しながら構造変化を示すことも分かった。より吸着力の弱い分子が先に系外に放出されることから、この変換過程では、鑄型構造の変化に合わせ、内部に取り込んだ分子も同時に動き、最終的には一定に再配列することが想定される。これは内部に取り込む分子の性質に応じた鑄型構造の柔軟性の制御と、ダイナミックな分子の自在配列の観点から興味深い。以上に加え、**4PMID** はアルコールや弱酸などのプロトン性溶媒を選択的に一次元配列させることのできる別種のチャンネル構造 (**OPEN-II**) を与えることも明らかにしており、ここではプロトン伝導をはじめとした機能の発現が期待できる。さらに、骨格のベンゼン環部分をナフタレン環へと拡張することにより、**OPEN-II** の配列様式を保ちつつチャンネル径の大幅な拡張 (1.2 Å × 3.1 Å → 7.1 Å × 9.7 Å) にも成功した。

これまでに検討した置換基

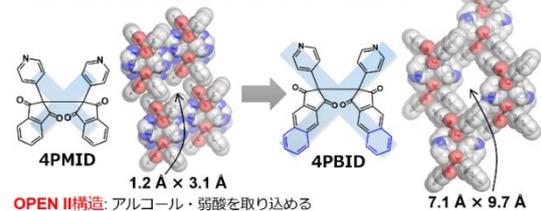


◆ 空孔周辺の電子状態変化

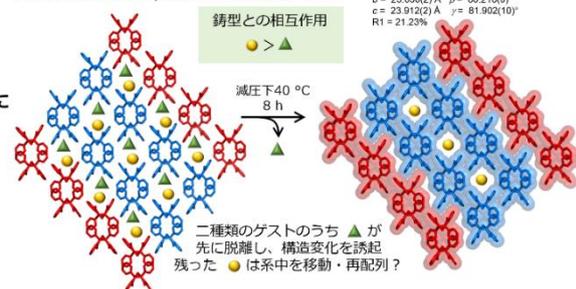


4PMIDでは、よりPolarな空間が形成→高極性分子のトラップが可能に

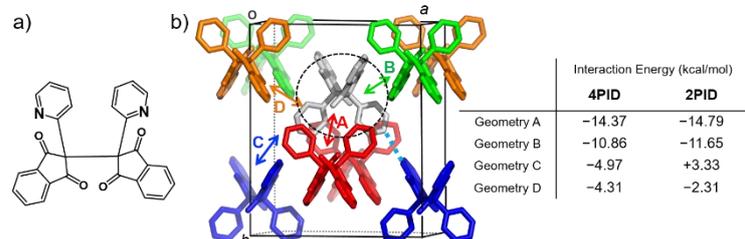
◆ 新たな鑄型構造と環拡張によるチャンネル径変換



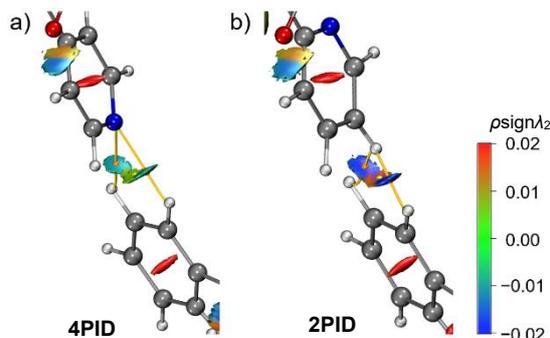
◆ 逐次的溶媒脱離/再配列による構造変換



一方、窒素位置の異なる 2-ピリジリンダンジオン二量体 (**2PID**) では、上記の **OPEN** 構造を与えずにタイトにパッキングした構造を与えることがわかった。これらの結晶はともに弱い分子間力により構築されており、特に **4PID** における明確な分子間 CH...N 相互作用の存在がこの違いを生み出していると想定された。そこで単純な窒素位置の違いが与える影響を明らかにすべく、**4PID** の **OPEN** 構造の単位格子中に含まれる 4 種類の結晶学的に独立な 2 分子間配置を切り出し、そのエネルギー計算を行った。また、**2PID** については、**4PID** の原子配置のうち、ピリジン環上の窒素原子の位置を変えた仮想的な構造を元に計算を行った。その結果、**2PID** の分子配置 C における不安定化を確認した。noncovalent interaction index-reduced density gradient (NCI-RDG) 法による解析の結果、**4PID** および **2PID** 両方のケースにおいて、分子間には弱い分子間引力が存在するものの、**2PID** の場合はそれを上回る大きな斥力が働いている事がわかった。実際に **2PID** においては分子間に



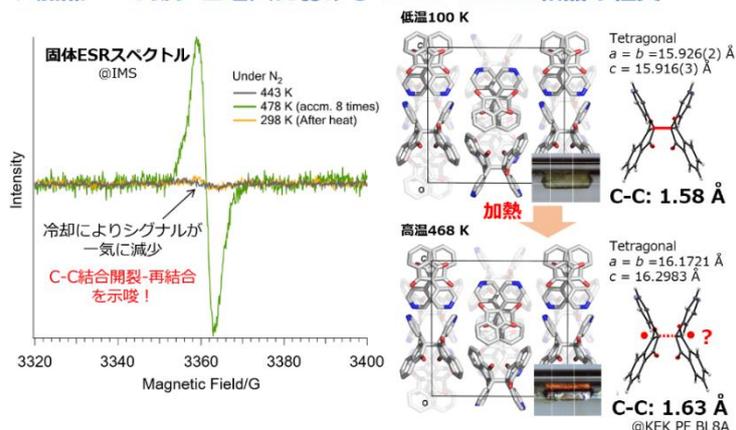
水素原子間の近接が存在しており、これが不安定化に寄与したものと考えられる。上記の結果は **2PID** が **OPEN** 構造を与えないのは、①分子間 CH...N 相互作用の寄与がない、②**OPEN** 構造をとった際の水素原子間の反発、によるものであることを示すとともに、**4PID** においても **OPEN** 構造の構築においては、分子骨格とチャンネル内に取り込まれたゲスト分子との相互作用による安定化の寄与が大きい、ということを示している。



3) **4PID** 結晶の加熱による物性変化

結晶中における中心 C=C 結合の開裂とそれに伴う物性の変化を明らかにするために、まず **4PID** の **CLOSE** 結晶を用い、加熱による効果を検討した。単結晶をガラスキャピラリー中に固定し、回折計上 478 K に加熱することにより、結晶性を保ちながら色・外形を変化させることを見出した。これに伴い、結晶の格子定数が全体的に大きく変化し、特に中心炭素-炭素結合距離が 0.05 Å 程度伸長する

◆ 加熱 → 冷却プロセスにおける **4PID CLOSE** 結晶の性質



こともわかった。また、粉末結晶を用いた固体 ESR 測定を行った結果、同じ温度領域において、サンプルの ESR 強度が大きく変化した。X 線回折実験結果を合わせると、観測された変化は中心炭素-炭素結合の結合状態の変化に伴うものであると推測される。さらに冷却により ESR 強度が大幅に減少、また結晶構造も加熱前のものに戻ることから、結晶状態で中心炭素-炭素結合の電子状態が可逆的に変化しているものと考えられる。これはまさに外部刺激を与えることで分子構造変換を誘起し、集合構造や内包分子を柔軟に変化させることで多種多様な機能を示す“軟らかい分子結晶材料”の出発点となる重要な成果である。

同様に **OPEN** 結晶 (粉末) についてもオクタデカンを取り込んだ状態で同様の実験を行った。しかし、**CLOSE** 結晶の場合と異なり、478 K では ESR 強度の変化は観測されず、オクタデカンの脱離が進行する 483 K で初めてわずかに ESR 強度の変化が観測された。このことは結晶のパッキングがバルク状態における中心炭素-炭素結合の結合エネルギーに大きく影響していることを示している。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Yakiyama Yumi, Fujinaka Takahisa, Nishimura Mio, Seki Ryotaro, Sakurai Hidehiro	4. 巻 56
2. 論文標題 Control by one drop of solvent: selective preparation of guest release/trap-triggered interconvertible molecular crystals	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Chemical Communications	6. 最初と最後の頁 9687 ~ 9690
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/d0cc03408h	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計11件（うち招待講演 6件/うち国際学会 3件）

1. 発表者名 Yumi Yakiyama
2. 発表標題 Self-Assembled Networks Composed of Unique Shape Molecules
3. 学会等名 OU-CU Bilateral Symposium 2020（招待講演）（国際学会）
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Yumi Yakiyama
2. 発表標題 Self-Assembled Networks Composed of Unique Shape Molecules
3. 学会等名 ナノ構造・物性 - ナノ機能・応用部会合同シンポジウム（招待講演）
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Yumi Yakiyama
2. 発表標題 Structures and Properties of Self-Assembled Systems Composed of Unique Shape Molecules
3. 学会等名 Asian International Symposium in the 100th CSJ Annual Meeting（招待講演）（国際学会）
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 焼山佑美、藤中尊久、南淵裕太、西村美生、櫻井英博
2. 発表標題 インダンジオン二量体が形成する細孔性分子結晶とその性質
3. 学会等名 第29回 基礎有機化学討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Yumi Yakiyama, Yuta Nabuchi, Mio Nishimura, Hidehiro Sakurai
2. 発表標題 Structures and Properties of Porous Molecular Crystals Composed of Unique H-shape Molecule
3. 学会等名 15th Conference of the Asian Crystallographic Association (AsCA2018) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 西村美生、焼山佑美、櫻井英博
2. 発表標題 ピリミジル基を導入したインダンジオン二量体の結晶構造と性質
3. 学会等名 日本化学会第99春季年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 焼山佑美
2. 発表標題 非平面ビルディングブロックからなる分子集合体
3. 学会等名 分子研研究会「錯体化学に基づく分子の構造変換設計と機能制御」(招待講演)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 西村美生、焼山佑美、櫻井英博
2. 発表標題 ピリミジル基を導入したインダンジオン二量体の結晶構造と性質
3. 学会等名 日本結晶学会令和2年度年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 焼山佑美
2. 発表標題 非平面ビルディングブロックからなる分子集合体の構築と機能
3. 学会等名 若い世代の特別講演会、日本化学会第101春季年会（招待講演）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 焼山佑美
2. 発表標題 軟らかな多機能性結晶材料の創出
3. 学会等名 高密度共役の科学 第2回若手会（招待講演）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 西村美生、焼山佑美、櫻井英博
2. 発表標題 ピリミジル基を導入したインダンジオン二量体の結晶構造と性質
3. 学会等名 第9回CSJ化学フェスタ2019
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

大阪大学大学院工学研究科応用化学専攻 櫻井研究室ホームページ
<http://www.chem.eng.osaka-u.ac.jp/~sakurai-lab/>
大阪大学工学部 「めっちゃ！阪大工学部」研究紹介
<https://www.eng.osaka-u.ac.jp/prospective/introduction-research/913/>

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究協力者	櫻井 英博 (Sakurai Hidehiro)	大阪大学・大学院工学研究科・教授 (14401)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------