

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 20 日現在

機関番号：22604

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25288042

研究課題名(和文) 双極子配向を制御した有機結晶の作成と誘電性および複屈折性

研究課題名(英文) Synthesis and Properties of Single Crystals of Organic Molecules with Ordered Orientations

研究代表者

瀬高 渉 (Setaka, Wataru)

首都大学東京・都市環境科学研究科・准教授

研究者番号：60321775

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,500,000円

研究成果の概要(和文)：大規模かご型分子骨格の内部に、電子系を回転子として架橋した分子は、その構造の類似性から“分子ジャイロコマ”と呼ばれている。これまでに我々はベンゼン環を架橋した分子について、その合成・構造解析法を確立し、さらに結晶中における環の回転運動とそれに伴う結晶複屈折変化を明らかにしてきた(W. Setaka and K. Yamaguchi, PNAS, 109, 9271 (2012))。本研究では、双極子モーメントを有する電子系として、フラン、チオフェン、セレノフェンを回転子として架橋した誘導体を合成し、結晶内部における環配向秩序の温度依存性と、それに伴う結晶複屈折と誘電損失の変化を明らかにした。

研究成果の概要(英文)：Three-dimensional arrays of dipolar rotors were constructed as single crystals of molecular gyrotops, which are macrocage molecules with a bridged dipolar rotor. In this study, we synthesized novel molecular gyrotops with a five-membered heteroring, i.e., furan-diyl (1), thiophene-diyl (2), and selenophene-diyl (3), and investigated the temperature-dependent orientation and rotation of the dipolar rotors inside the crystal. Unfortunately, furan derivative 1 did not crystallize; however, crystal structures of the other molecular gyrotops, i.e., 2 and 3, showed three-dimensional arrays of dipolar rotors. Thermal order-disorder transitions of the dipolar rotor orientation inside the crystal were observed in 2 and 3. In accordance with the thermal change of the crystal structure, temperature-dependent optical properties of a single crystal were observed by analysis of birefringence of the crystal.

研究分野：物理有機化学

キーワード：分子機械 有機結晶 分子運動 相転移 X線結晶構造解析 固体NMR 分子コマ ヘテロ環化合物

### 1. 研究開始当初の背景

大規模かご型分子骨格の内部に $\pi$ 電子系を回転子として架橋した分子(例えば1)は、その構造の類似性から“分子ジャイロコマ”と呼ばれている。このような、回転子の周りを3つの分子鎖が3重架橋した化合物は2002年より研究が開始された比較的新しい分子系である。これまでに我々はベンゼン環を架橋した分子1について、その合成法を確立し、結晶構造を明らかにし、さらに結晶中におけるベンゼン環の回転運動とそれに伴う結晶複屈折変化を明らかにしてきた(W. Setaka and K. Yamaguchi, *PNAS*, 109, 9271 (2012))。この系の化合物には、回転子の $\pi$ 電子系を変更した誘導体や、かごサイズを変えた誘導体などいくつかの興味ある誘導体の設計が考えられ、回転子やかご構造の性質に依存した高度な機能が期待される。

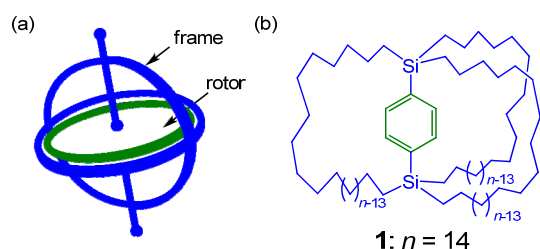


図 1. (a) ジャイロコマと (b) 分子ジャイロコマ(1)

### 2. 研究の目的

本研究では、回転子としてフラン(C14O, C16O)、チオフェン(C14S, C16S)、およびセレンフェン(C14Se, C16Se)などヘテロ5員環化合物とした化合物を新規に設計・合成し、ヘテロ5員環化合物回転子が構造や性質に及ぼす効果を明らかにする研究を計画した。ヘテロ5員環化合物には、極性があり、結晶内部における双極子配向整列が期待される。また、高周期ヘテロ原子はいくつかの酸化状態をとることができ、ヘテロ原子上の反応性のかご骨格による影響が期待される。

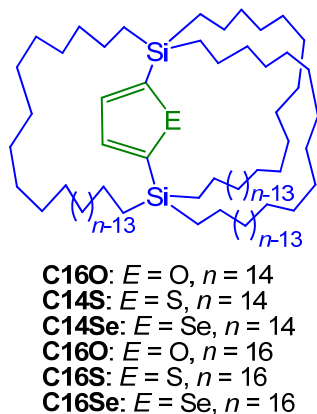


図 2. 本研究の分子ジャイロコマの分子構造

### 3. 研究の方法

本研究対象のかご型化合物である“分子ジャイロコマ”は、以前に我々が確立した合成法(特許1および2)に従い合成する(スキーム1)。すなわち、ヘテロ5員環の2,5-位をリチオ化し、シリル基を導入する。シリル上の置換基同士を連結してかご骨格を構築する。合成した化合物の構造は、NMRスペクトル、元素分析および高分解能質量分析で同定する。さらに、X線結晶構造解析により結晶中の構造を決定し、結晶内部のヘテロ環の分子運動は固体NMRにより解析する。その他化合物の性質の解析法については、研究成果の項に記載した。

### 4. 研究成果

本研究の代表的な研究成果を以下に記述する。

(1) チオフェン架橋分子ジャイロコマにおける結晶内環配向の温度に依存した秩序—無秩序転移(雑誌論文⑦)

チオフェンは0.52 Dの大きさの双極子モーメントを有する $\pi$ 電子系であり、これを回転子として架橋した分子ジャイロコマの結晶においては、分子間で双極子モーメントが整列した環配向が期待される。チオフェン架橋体C14Sを実際に合成し、結晶構造を詳しく検討した。その結果、200 K (-73 °C)の低温においては、結晶内で隣接分子間で分極を打ち消すようにチオフェン環が配向している様子が観察された(図3a)。一方、室温付近では結晶内でチオフェン環が回転軸周りに3か所配向の乱れとして観察され、これは環の配向が熱雑音で乱されていることを示す(図3b)。つまり、環の配向の秩序—無秩序転移を明らかにした。

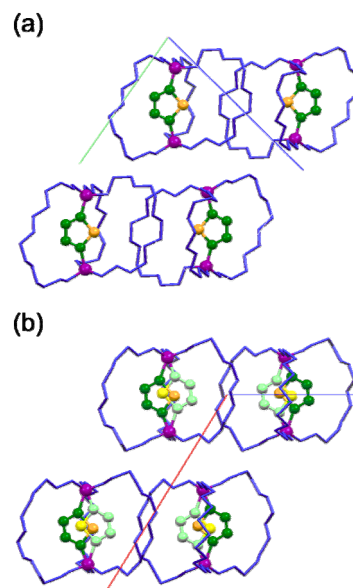


図 3. チオフェン架橋分子ジャイロコマ C14S の結晶構造の温度依存性: (a) 200 K, (b) 300 K (環は図の2か所に1:1の比率でランダムに存在する)。

また、これらの構造変化は、相転移を伴い非連続に可逆に変化することを DSC 測定により確認した。さらに、チオフェン環上の2つの水素を重水素標識した誘導体を別途合成し、この粉末サンプルの固体重水素 NMR により、結晶内部の環の分子運動を考察した。その結果、低温でチオフェン環の配向がそろっている構造では、環はほぼ静止しているのに対し、室温付近で環の配向が乱れるときは、kHz 程度の速さで回転運動をしていることが示された。

このような温度に依存した結晶内分子構造変化は、結晶の複屈折変化を引き起こした。複屈折とは、結晶の直交する2光学軸の屈折率の差であり、結晶内部の構造の非対称性を反映する物性パラメーターである。そこで、**C14S** の複屈折の温度依存性を計測したところ、低温で環配向が揃った結晶構造では、複屈折率が大きいままほとんど温度依存性を示さないのに対し、室温付近で環配向が連続的に乱れる温度領域では、複屈折が温度に依存して顕著に減少する様子を明らかにした。

(2) チオフェン架橋分子ジャイロコマにおける硫黄上の酸化反応速度のかご効果 (雑誌論文 #6)

チオフェンは、メタクロロ過安息香酸 (mCPBA) のような代表的な酸化剤により酸化され、対応するジオキシドを与えることが知られている。チオフェン架橋かご型化合物について、ジオキシドへの酸化反応速度を検討したところ、かご化合物において反応速度が顕著に遅くなることを見出した。

すなわち、かご体(2)、環化様式が異なる異性体(2i)、2,4-ビストリメチルシリル体(3)について、mCPBA によるチオフェンの酸化反応を NMR で追跡した。

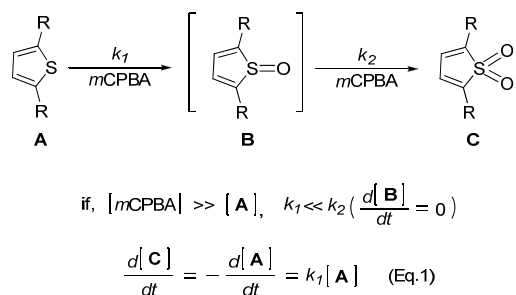
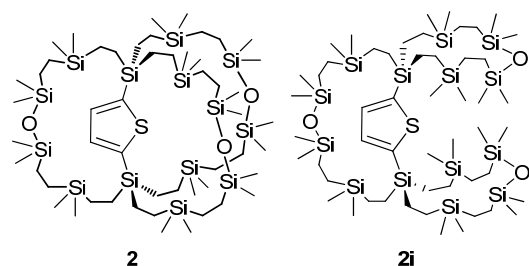


図4. 分子ジャイロコマ **2** の構造および酸化反応の反応速度式

この反応は、モノオキシド中間体への1段階目の酸化反応が遅いため、モノオキシド中間体の濃度が低濃度に保たれ、この濃度変化に対して定常状態近似が適用できる。

その結果、ジオキシド体の生成速度は原料チオフェンの減少で表される (式1)。この反応速度をそれぞれ、 $k_1 = 2.50 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  (**2**),  $k_1 = 1.50 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  for (**2i**), and  $k_1 = 1.45 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  for (**3**) と決定することができた。つまり、かご体では、その立体保護効果により反応速度が顕著に減少することを明らかにした。

(3) セレノフェン架橋分子ジャイロコマの合成と結晶内環配向の温度に依存した秩序—無秩序転移 (投稿中)

セレノフェンは、チオフェンの高周期類縁体であり、チオフェンと同様に  $0.52 \text{ D}$  の大きさの双極子モーメントを有する。そこで、同族のヘテロ環を持つ分子ジャイロコマ **C16O**、**C16S**、および **C16Se** を合成し、その結晶中の構造や、先に見出していた温度に依存した結晶内環配向の秩序—無秩序転移の構造や転移温度を系統的に比較した。

フラン架橋体 **C16O** においては、室温で液体として合成されたため、結晶構造解析を行うことができなかった。チオフェン架橋体 **C16S** とセレノフェン架橋体 **C16Se** は、ともに結晶化し、結晶中の構造や温度に依存した構造変化を明らかにした。

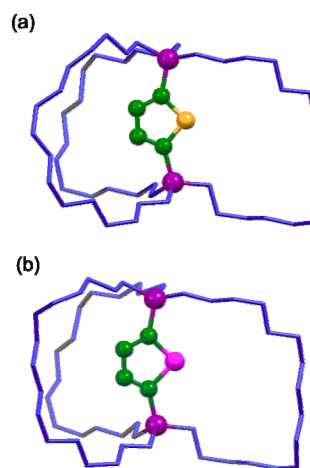


図5. 分子ジャイロコマ(a) **C16S** および (b) **C16Se** の結晶中における分子構造

**C16S** と **C16Se** の結晶構造は、大変よく似ていた。これらは構造、および双極子がほぼ同じことから、同じような温度で、結晶内環配向の秩序—無秩序転移を示した。

さらに、結晶内部の環の回転運動や結晶の複屈折の温度依存性についても検討した。その結果、**C16S** と **C16Se** はいずれもよく似た性質を示すことが明らかになった。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 8 件)

- ① Y. Nishiyama, Y. Inagaki, K. Yamaguchi, W. Setaka, 1,4-Naphthalenediyl-Bridged Molecular Gyrotops: Rotation of the Rotor and Fluorescence in Solution, 査読有, *J. Org. Chem.*, **80**, 9959-9966 (2015). doi:10.1021/acs.joc.5b01489
- ② H. Shionari, Y. Inagaki, K. Yamaguchi, W. Setaka, Pyrene-bridged Macrocage Showing No Excimer Fluorescence, 査読有, *Org. Biomol. Chem.*, **13**, 10511-10516 (2015). doi:10.1039/C5OB01644D
- ③ Y. Inagaki, K. Yamaguchi, W. Setaka, A crystalline molecular gyrotop with germanium junctions between a phenylene rotor and alkyl spokes, 査読有, *RSC Adv.*, **4**, 58624-58630 (2014). doi:10.1039/C4RA11705K
- ④ W. Setaka, K. Inoue, S. Higa, S. Yoshigai, H. Kono, K. Yamaguchi, Synthesis of Crystalline Molecular Gyrotops and Phenylene Rotation inside the Cage, 査読有, *J. Org. Chem.*, **79**, 8288-8295 (2014). doi:10.1021/jo501539h
- ⑤ W. Setaka, S. Higa, K. Yamaguchi, Ring-closing metathesis for the synthesis of a molecular gyrotop, 査読有, *Org. Biomol. Chem.*, **12**, 3354-3357 (2014). doi:10.1039/C4OB00470A
- ⑥ W. Setaka, S. Ohmizu, M. Kira, Kinetic stabilization against oxidation reaction induced by a silaalkane cage in thiophene-bridged molecular gyroscope, 査読有, *Chem. Commun.*, **50**, 1098-1110 (2014). doi:10.1039/C3CC48205G
- ⑦ W. Setaka, K. Yamaguchi, Order-Disorder Transition of Dipolar Rotor in a Crystalline Molecular Gyrotop and Its Optical Change, 査読有, *J. Am. Chem. Soc.*, **135**, 14560-14563 (2013). doi:10.1021/ja408405f
- ⑧ W. Setaka, A. Koyama, K. Yamaguchi, Cage Size Effects on the Rotation of Molecular Gyrotops with 1,4-Naphthalenediyl Rotor in Solution, 査読有, *Org. Lett.*, **15**, 5092-5095 (2013). doi:10.1021/ol402464d

[学会発表] (計 54 件中 20 件記載)

- ① Wataru SETAKA, Phenylene-bridged Macrocages as Crystalline Molecular Gyrotops, The 2nd International Forum on Applied Chemistry, 2016. 3. 7, Tokyo Metropolitan University (Tokyo, Japan) (oral, invited)
- ② Wataru SETAKA, Crystalline Molecular Gyrotops having a Five-Membered Hetero

Aromatic Ring Rotor, Pacificchem 2015 (2015. 12. 15-20), 12/15 session#376 oral, (Hilton Hawaiian Village (Honolulu, USA)

- ③ 西山洋平・稲垣佑亮・瀬高 涉, ナフタレン架橋分子ジャイロコマにおける蛍光消光への立体的なかご効果, 第 19 回ケイ素化学協会シンポジウム、ラフォーレ琵琶湖、滋賀県守山市、2014. 10. 23-24. (10/23, P48) (poster)
- ④ 塩成博国・稲垣祐亮・山口健太郎・瀬高 涉, ピレン架橋分子ジャイロコマの合成及び溶液中における蛍光特性, 第 26 回基礎有機化学討論会、2015. 9. 24-26、1A08 9/24、愛媛大学・松山大学、愛媛県松山市
- ⑤ Wataru Setaka, Toshiyuki Masuda, Junko Arase, a Yusuke Inagaki, and Kentaro Yamaguchi, Order-Disorder Transitions of a Thiophene Rotor in a Crystalline Molecular Gyrotops, 16th International Symposium on Novel Aromatic Compounds (ISNA-16), 2015. 7. 5-10, PSA-124 7/7, Universidad Complutense (Madrid, Spain)
- ⑥ 瀬高 涉, カゴ化合物による感応性化学種の保護効果: ピレン架橋カゴ型化合物の蛍光特性, 新学術領域研究「感応性化学種」第 4 回公開シンポジウム、P-25 5/22、2015. 5. 22-23、京都大学宇治キャンパス(京都府宇治市)
- ⑦ 藤原 惇志・稲垣 佑亮・山口 健太郎・瀬高 涉, ビフェニレン架橋分子ジャイロコマの合成と結晶複屈折, 日本化学会第 95 春季年会、日本大学、船橋、2015. 3. 26-29. (3/26, 1D1-43) (oral).
- ⑧ 増田敏幸・稲垣佑亮・山口健太郎・瀬高 涉, セレノフェン架橋分子ジャイロコマの結晶中における回転運動解析と複屈折性, 第 41 回有機典型元素化学討論会、宇部市文化会館、宇部、2014. 11. 27-29. (11/27, 0-207) (oral, best student presentation award)
- ⑨ 舩野大輔・Phan Son Thanh・稲垣佑亮・吉良満夫・瀬高 涉, シラ炭化水素ロタキサンのシャトリングによる軸分子配座制御, 第 15 回リング・チューブ超分子研究会シンポジウム、東京工業大学、東京、2014. 10. 27-28. (10/27, P27) (poster, best poster award)
- ⑩ 瀬高 涉, ケイ素の特長を利用した分子ジャイロコマの化学, 第 18 回ケイ素化学協会シンポジウム、ラフォーレ那須、那須塩原、2014. 10. 17-18. (10/17, トピックス講演) (oral, invited)

- ⑪ 西山 洋平・小山 亜希子・稲垣 佑亮・山口 健太郎・瀬高 渉, ナフタレン架橋分子ジャイロコマの合成および溶液中における回転子の運動のかごサイズ効果, 第 25 回基礎有機化学討論会、東北大学、仙台、2014. 9. 7-9. (9/8, 2B05) (oral)
- ⑫ 稲垣 佑亮・山口 健太郎・瀬高 渉, 分子ジャイロコマゲルマニウム誘導体のベンゼン回転子の運動と複屈折, 第 25 回基礎有機化学討論会、東北大学、仙台、2014. 9. 7-9. (9/8, 2P100) (poster)
- ⑬ Wataru SETAKA, Chemistry of Molecular Gyrotops, Telluride Workshop "Molecular Rotors, Motors, and Switches", Telluride (CO, USA), 2014. 6. 30. (oral, invited)
- ⑭ 瀬高 渉, かご化合物によるチオフェン環が 1 軸配向した有機結晶の作成と物性評価, 長瀬科学技術振興財団 H25 年度受賞者研究発表会、大阪科学技術センター、大阪、2014. 4. 25. (oral&poster, invited)
- ⑮ 増田 敏幸・稲垣 佑亮・瀬高 渉, セレノフェン架橋分子ジャイロコマの合成と性質, 日本化学会第 94 春季年会、名古屋大学、名古屋、2014. 3. 27-30. (3/29, 3A3-31) (oral)
- ⑯ 西山 洋平・小山 亜希子・稲垣 佑亮・山口 健太郎・瀬高 渉, ナフタレン架橋分子ジャイロコマの合成と溶液中における回転子の運動, 日本化学会第 94 春季年会、名古屋大学、名古屋、2014. 3. 27-30. (3/29, 3A3-37) (oral)
- ⑰ 瀬高 渉, ケイ素の特長を利用した分子機械, 北里大学理学部第 8 回セミナー、北里大学、相模原、2013. 12. 16. (oral, invited)
- ⑱ 瀬高 渉・井上 裕美子・高井 杏弥子・山口 健太郎, チオフェン架橋分子ジャイロコマの結晶構造と複屈折性, 第 24 回基礎有機化学討論会、学習院大学、東京、2013. 9. 5-7. (oral)
- ⑲ Wataru Setaka and Kentaro Yamaguchi, A Novel Molecular Gyrotop Classified as a Functional Molecular Balloon, 15th International Symposium on Novel Aromatic Compounds (ISNA-15), National Taiwan University, Taipei (Taiwan), 2013. 7. 28.-8. 2. (oral)
- ⑳ 瀬高 渉, 結晶中でベンゼン環が回転する分子ジャイロコマの構造有機化学, 第 388 回応化コロキウム、首都大学東京、八王子、2013. 6. 28. (oral, invited)

[産業財産権]

○取得状況 (計 2 件)

名称:  $\pi$  電子系が結晶中で 1 軸回転する分子コマによる有機結晶材料と複屈折の制御方法  
 発明者: 瀬高 渉、山口 健太郎  
 権利者: 科学技術振興機構  
 種類: 特許  
 番号: 特許第5274506号  
 出願年月日: 平成 22 年 4 月 16 日  
 取得年月日: 平成 25 年 5 月 24 日  
 国内外の別: 国内

名称:  $\pi$  電子系が結晶中で一軸回転する分子コマとその製造方法  
 発明者: 瀬高 渉、山口 健太郎  
 権利者: 科学技術振興機構  
 種類: 特許  
 番号: 特許第5235927号  
 出願年月日: 平成 22 年 3 月 15 日  
 取得年月日: 平成 25 年 4 月 5 日  
 国内外の別: 国内

[その他]

首都大学東京 大学院都市環境科学研究科  
 分子応用化学域 瀬高研究室 Web  
<http://wwwchem.apchem.ues.tmu.ac.jp/~setaka/>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

瀬高 渉 (SETAKA, Wataru)  
 首都大学東京・都市環境科学研究科・准教授  
 研究者番号: 60321775

### (2) 研究分担者

山口 健太郎 (YAMAGUCHI, Kentaro)  
 徳島文理大学・香川薬学部・教授  
 研究者番号: 50159208