

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 5 月 31 日現在

機関番号：14401

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2015～2016

課題番号：15H06357

研究課題名(和文) 異方圧による選択的化学反应を利用した圧力応答性機能材料の創出

研究課題名(英文) The Preparation of Anisotropic-Pressure-Reactive Mechanochemical Materials

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) 2,100,000円

研究成果の概要(和文)：本研究の結果、ヘテロ環導入型インダンジオン二量体に関する合成手法をある程度確立することが出来、これまでに4-ピリジル基、2-ピラジル基、2-チエニル基、3-メチル-2-チエニル基を導入したインダンジオン類とその二量体の合成に成功した。これらの結晶構造解析を行い、異方圧応答性を実現する上で重要な開裂活性C-C結合の平行化に成功した。また、4-ピリジル基導入体について加熱・冷却に基づくC-C結合の開裂・再結合と見られる挙動を確認した。さらに、4-ピリジル基導入体が分子性の細孔性結晶を形成したことは予想外の結果であり、分子認識・吸着材料としての展開も可能となった。

研究成果の概要(英文)：We have established the synthetic method for hetero-aromatic ring-introduced indanedione monomers and their dimers, such as 4-pyridyl, 2-pyridyl, 2-thienyl, 3-methyl-2-thienyl groups derivatives. In their crystal structures, the dissociative central C-C bond moieties were successfully aligned in a parallel manner. In addition, we confirmed C-C bond dissociation/re-association by heating/cooling in 4-pyridyl derivative. Furthermore, unexpectedly obtained porous structure in 4-pyridyl derivative showed high stability against heat and enabled us to reveal its crystal structure change induced by the removal of the solvents from the pores. This results may connect to the new project to investigate indanedione dimers-based molecular networks as the molecular recognition/adsorption fields.

研究分野：構造有機化学

キーワード：ヘテロ環導入インダンジオン二量体 結晶構造解析 外部刺激応答性 異方圧応答性

1. 研究開始当初の背景

押す、こする、すりつぶす等の応力は外部刺激としてもっともポピュラーかつ簡便なものであり、これを利用した研究は「メカノケミストリー」として近年注目を集めている (Todres, Z. V. *Organic Mechanochemistry*, CRC Press, 2006)。最近ではわずかな外力の印加で発光・変色する物質 (Ito, H. et al. *Nat. Commun.* **2014**, Article No. 2009) や、自己修復性ポリマー (H. Otsuka et al. *Angew. Chem, Int. Ed.* **2012**, *51*, 1138) への応用など新たな材料開発の場として今後の発展が大いに期待されている分野である。

さて、これまで報告されてきた機能の多くは等方圧もしくはランダムなすりつぶし圧力といった方向性を持たない力によるものであるが、これらには構造物性相関の解明・物性の制御と機能拡張性の観点においていくつか問題が存在する。すなわち、①対象分子の集合構造はほぼ変化しないか、もしくは完全に壊れてしまい、構造物性相関の解明が困難であることが多い (図1)。また、②ほとんどが分子間での相互作用により機能を発現するタイプのシステムであり、一度集合構造が壊れてしまうと、再利用のためには再結晶等により再度集積化させる必要があり、実際に応用する上で可逆性の観点から問題となる (表1)。以上の点を改善し、より実用性を加味するためには、圧力印加による構造の変化を抑制し新たな機能の付与を実現すること、かつ可逆性を有する分子系を構築することが必須である。そのためには分子間相互作用が強く、しかも可逆な結合の開裂・再結合を示す低分子を用い、結晶学的手法により分子を的確に配列することが求められる。

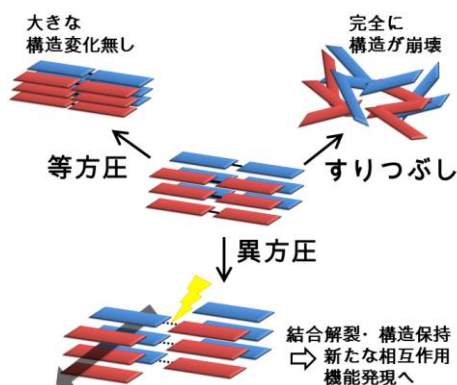


図1. 本研究の概念図。

	既存の系①	既存の系②	本研究計画
圧力	等方圧	すりつぶし	異方圧
圧印加後の構造	構造保持	崩壊	構造保持
機能発現のトリガー	分子間相互作用 (但し加圧時のみ)	分子間相互作用 分子内結合開裂	分子内結合開裂
可逆性	有り	無し	有り
機能拡張性	小	小	大

表1. 既存のシステムと本研究計画との相違。

2. 研究の目的

本研究では、分子内に「解裂活性」な部位を導入し、一定方向への押し、引っ張り、曲げ等の異方圧に対して選択的に結合解裂を起こし、ラジカルを生成させることで、可逆もしくは不可逆的に発光・変色・伝導性・強磁性等を発現する材料開発を行う。さらにこれらを単結晶や結晶膜へと導き、圧力添加前後の結晶構造を比較することで異方圧が及ぼす構造変化と機能発現のメカニズムを解明する。本研究の遂行により、化学結合に対する応力の影響が明らかになると共に、ダメージセンサーや圧電素子などを初めとした種々の新規圧力応答性材料の開発・応用が期待できる。

3. 研究の方法

本研究は申請者が研究統括者となり、現在指導している学生1人を研究協力者として、また、所属研究室の櫻井 英博教授をアドバイザーとして実施した。2年をかけて以下に示す解裂活性な部位を有する分子群 (図2) の設計・合成を行い、その異方圧下での特性を解明することで、狙った機能を発現する圧力応答性分子システムの構築へと発展させるため

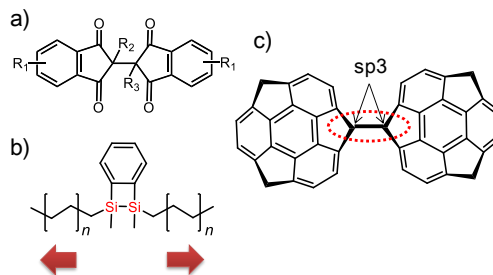


図2. 本研究で検討した分子群。a) 置換基導入インダンジオン二量体。b) ジシリルシクロプロペン類。c) スマネンダイマー。

の基本的知見を構築することを目標とした。

平成27年度は解裂活性分子の合成および結晶構造の解明も含めた分子のキャラクターゼーションを中心に行った。また、平成28年度は、当初27年度に作成した分子群の単結晶もしくは結晶膜を用いての圧添加実験を行う予定であったが、室温程度で結合開裂エネルギーを有する化合物の合成に至らなかったため、引き続き適切な結合開裂エネルギーを有する化合物の探索を行った。また、併せて分子間相互作用を強固にするための分子設計の改良を行い、それに基づく分子の合成を試みた。

4. 研究成果

ヘテロ環導入により、反応性が大きく変化することを予想して、平成27年度は図2中で報告例の多いインダンジオン骨格を分子主骨格としてメインに実験を行った。その結果、ヘテロ環導入型インダンジオン二量体に関しての合成ストラテジーをある程度確立することが出来、これまでに4-ピリジル基、2-ピラジリル基、2-チエニル基、3-メチル-2-チ

エニル基導入インダンジオン単量体及びその二量体の合成及びそれらの結晶構造解析に成功した。特に結晶中において異方圧応答性を実現する上で重要な開裂活性 C-C 結合の平行化に成功したことは重要である (図 3)。

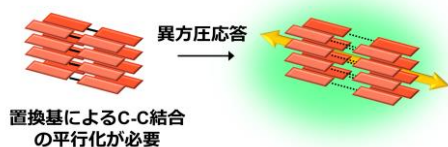


図 3. 異方圧応答性実現のための開裂活性 C-C 結合の平行化。

一方、上記に比べ電子供与性の高いイミダゾール環やアントラセンのような多環芳香族の導入には成功していない。2-チエニル基、3-メチル-2-チエニル基の導入に関しては α 位がカップリングした生成物も得られ、結晶構造解析に成功している。また、合成に成功した分子について、結合開裂エネルギーが高く、室温下での望むような物性が発現しないこと、その他の物性測定が多少遅れていることは否めないが、合成ストラテジーを初年度の時点である程度確立できたことは、置換基の変換にともなう合成再検討において非常に重要な結果である。また、4-ピリジル基導入体が分子性の細孔性結晶を形成することは予想外の結果であり、分子認識・吸着材料としての展開も可能となった。

(1) 4-ピリジル基、2-チエニル基、3-メチル-2-チエニル基導入インダンジオン二量体 (2, 2' -biindane-1, 1' , 2, 2' -tetron 類) の合成

既報のインダンジオン誘導体合成手法を参考に、フラビン、もしくはフタル酸エステルを出発物質として4-ピリジル基、2-チエニル基、3-メチル-2-チエニル基を導入したインダンジオン単量体をそれぞれ合成した。これらは脱プロトン化した後、酸化剤として超原子価ヨウ素を用いたラジカルカップリング反応を鍵反応として二量化することに成功した (図 4)。なお、用いた酸化条件では二種のチオフェン導入体においてチオフェン骨

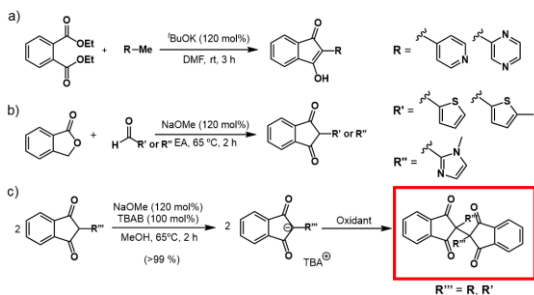


図 4. ヘテロ環導入インダンジオン類の合成スキーム。a) 2-ピリジル基、2-ピラジリル基導入。b) 2-チエニル基、3-メチル-2-チエニル基、2-メチルイミダゾリル基導入。c) ラジカルカップリング反応によるインダンジオン二量体の合成。

格同士も α 位でカップリングしてしまうことが分かった。

4-ピリジル基導入インダンジオン二量体について、固体及び溶液中での温度可変 ESR スペクトル (300 K~520 K) による C-C 結合開裂能の評価を行った。ジフェニルエーテル中 300 K ではシグナルは観測されなかったが、460 K に加熱した時点で $g = 2.0034$ に明確なシグナルが観測された。温度上昇に伴いシグナル強度は増加し 520 K で最大となった。また冷却に伴いシグナル強度は減少し、300 K でその強度は最大時の 20%程度まで減少した。このことは加熱による中心 C-C 結合の開裂及び冷却に伴う再結合に対応すると考えられる (図 5)。一方固体状態では 300 K で格子欠陥由来とみられる弱いシグナルが観測されるのみであり、520 K でもシグナル強度の変化はほとんど観測されなかった。固体状態における分子間相互作用に伴う転移点上昇によるものと考えられる。

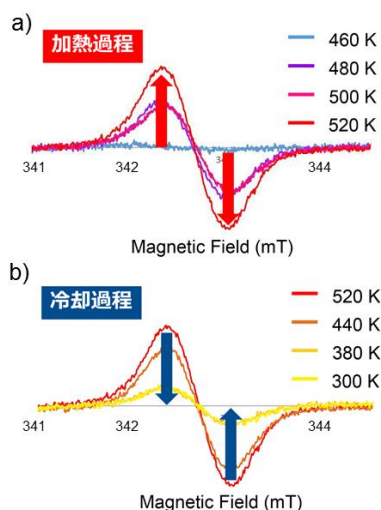


図 5. ジフェニルエーテル中における 4-ピリジル基導入インダンジオン二量体の温度可変 ESR スペクトル。

(2) 4-ピリジル基、2-チエニル基、3-メチル-2-チエニル基導入インダンジオン単量体、二量体の結晶構造

合成した各種インダンジオン単量体、二量体について結晶構造解析に成功した。特に 2-ピリジル基導入インダンジオン二量体については、結晶中で開裂にかかる C-C 結合の向きを同一方向にそろえることに成功した。このことは実際に異方圧による開裂反応を誘起する上で非常に重要である。図 6 に示すように、この結晶は溶媒を包接した空孔を形成しており、温度上昇に伴う溶媒の蒸発を TGA/DSC 測定により確認することができた。得られたプロファイルに基づき、高温条件下での X 線結晶構造解析を行った結果、加熱によって結晶性を保ったまま溶媒が系外へと移るのに対応して空孔をふさぐようにパッキングが変化することも見いだした。

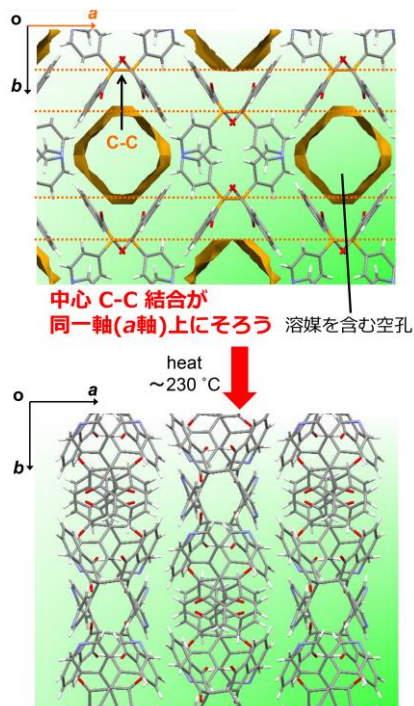


図 6. 2-ピリジル基導入インダンジオン二量体の結晶構造の温度依存性。

(3) ジシリルシクロブタン誘導体の合成

Ishikawa らにより報告されたスキームを元に (Isikawa, M. et al. *Organometallics* **1991**, *10*, 3173)、結合開裂部位として Si-Si 結合を有するジシリルシクロブタン誘導体の合成はインダンジオン二量体の合成と同時進行で開始し、全 7 段階の反応中、第 5 段階目である 2,3-ビス(ジエチルシリル)ナフタレンの合成まで成功した (図 7)。

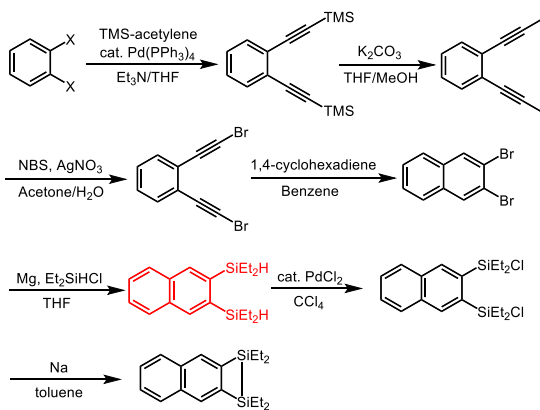


図 7. ジシリルシクロブタン誘導体の合成スキーム。

(4) 2-ピラジル基、2-メチルイミダゾリル基及びアントラセン導入インダンジオン二量体の合成検討

中心 C-C 結合開裂の容易さは、炭素上のスピン密度の大きさと関連があることが量子化学計算及び各種フェニル導入体の開裂エネルギーから示唆されている。そこでピリジンより電子求引性の高い 2-ピラジル基、より

電子供与性の高い 2-メチルイミダゾリル基の導入を試みた。更に分子間ジオメトリーの固定を目的として、光二量化が可能なアントラセン導入体の合成を試みた。ピラジン導入体は上記図 3a、c に示すスキームに従い合成に成功したが、すり潰しでの色変化等は観測されなかった。この結果は開裂にかかる C-C 結合上のスピン密度が小さく、開裂に必要な電荷反発の寄与がより小さくなることと対応している。一方、イミダゾール、アントラセン導入体についてはそれぞれ上記図 3b、図 8 に示すスキームにより、インダンジオン単量体、カルボニル誘導体までの合成に成功したが、続くラジカルカップリングが進行せず二量体の合成には至っていない。

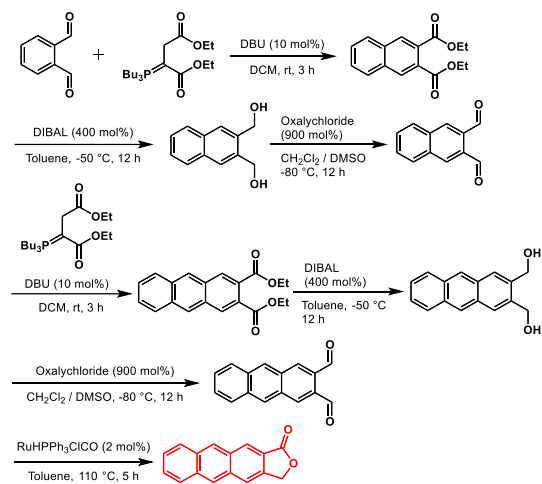


図 8. アントラセン導入体の合成スキーム。

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)

[学会発表] (計 4 件)

① 藤中 尊久・焼山 佑美・櫻井 英博
「インダンジオン二量体の合成と C-C 結合開裂・再結合挙動に関する研究」
第 5 回 JACI/GSC シンポジウム、2016 年 6 月 2 日、ANA クラウンプラザホテル (兵庫)

② 藤中 尊久・焼山 佑美・櫻井 英博
「インダンジオン二量体の合成と C-C 結合開裂・再結合挙動に関する研究」
第 3 回 π 造形若手会、2016 年 11 月 11 日、ゆのくに天翔 (石川)

③ 藤中 尊久・焼山 佑美・櫻井 英博
「インダンジオン二量体の合成と C-C 結合開裂・再結合挙動に関する研究」
第 6 回 CSJ 化学フェスタ、2016 年 11 月 15 日、タワーホール船堀 (東京)

④ 藤中 尊久・焼山 佑美・櫻井 英博
「異方圧応答性を指向した種々のインダンジオン二量体の合成とその性質」

日本化学会第97春季年会、2017年3月18日、
慶應義塾大学日吉キャンパス（神奈川）

〔その他〕

ホームページ等

櫻井研究室ホームページ

<http://www.chem.eng.osaka-u.ac.jp/~sakurai-lab/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

焼山 佑美 (YAKIYAMA, Yumi)

大阪大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号：60636819

(2) 研究分担者

(3) 連携研究者

(4) 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

研究者番号：00262147

河野 正規 (KAWANO, Masaki)

東京工業大学・大学院理工学研究科・教授

研究者番号：30247217