

令和 3 年 5 月 31 日現在

機関番号：14603

研究種目：若手研究

研究期間：2019～2020

課題番号：19K15530

研究課題名(和文) 柔軟なジシラン(Si-Si)結合を持つ電子共役空間の開発と機能探究

研究課題名(英文) Exploration of Electron-Conjugated Spaces with Flexible Disilane (Si-Si) Bonds

研究代表者

尾本 賢一郎(Omoto, Kenichiro)

奈良先端科学技術大学院大学・先端科学技術研究科・特任助教

研究者番号：40820056

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、ジシランSi-Si結合を用いて、電子共役系を空間的に拡張することで、電子共役性と構造柔軟性を併せ持つ新奇電子共役空間「 π -共役空間」を構築し、その外部刺激応答性材料としての機能開拓を目指した。具体的には、複数の芳香環とジシランが環状に連結したジシラン架橋マクロサイクルを設計・合成した。さらにジシラン架橋マクロサイクルが、ジシランの結合周りの回転に基づく構造変換により、結晶の顕著な動的挙動を伴う結晶-結晶相転移挙動を示すことを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

芳香族ジシラン化合物は、ジシラン結合特有の電子共役性・構造柔軟性を有することから基礎・応用化学的な関心を集めてきたが、汎用性の高い合成法が少なく、研究がほとんど進行していなかった。本研究では、遷移金属触媒を用いたカップリング反応を駆使することでジシラン架橋マクロサイクルを合成し、それがジシランの結合周りの回転に基づく構造変換により、結晶の顕著な動的挙動を伴う結晶-結晶相転移挙動を示すことを明らかにした。本研究成果は芳香族ジシラン化合物の、その構造柔軟性に基づく刺激応答性材料としての活用可能性を示すものであり、学術的にも大きな意義を持つと言える。

研究成果の概要(英文)：In this study, we aimed at the construction of a novel electron conjugated systems " π -conjugated space" possessing both electron conjugation and structural flexibility by connecting π -electron conjugated system using flexible disilane (Si-Si) bonds, and explored its function as an stimuli responsive material. A disilane bridged macrocycle possessing aromatic rings circularly connected by four flexible disilane bonds was prepared. We found that this macrocycle exhibits crystal-crystal phase transition behavior accompanied by remarkable mechanical motion of crystals due to the structural transformation based on the rotation of the flexible disilane bonds.

研究分野：有機化学

キーワード：有機ケイ素 大環状化合物 電子共役系 外部刺激 サーモサリエント現象 単結晶

1. 研究開始当初の背景

近年、C₆₀やカーボンナノリングをはじめ、空間的な拡張構造を有するπ電子共役系:「π共役空間」が注目されている。これらの分子は、3次元的な電子の非局在化に基づく光・酸化還元特性や、内部空間における分子・イオンの捕捉など、通常のπ電子共役系にはない特異な空間機能を示すため機能性材料として期待されている。さらに近年、外的因子による「π共役空間」の構造や特性の制御法も探索され始めている。一方、従来の「π共役空間」は平面的かつ剛直なsp²炭素を基本骨格とすることから、構造柔軟性に乏しい。そのため環境や外的因子に応答した構造変換やそれに伴う物性・空間機能の制御が困難であり、電子共役系の化学の発展への大きな制約となっている。従来の「π共役空間」が有するこれらの問題を核心から解決し、外的因子で機能制御可能な「π共役空間」を構築するには、電子共役性・構造柔軟性を兼ね備えた新たな電子共役構造の開発が必須である。すなわち、既存のC=C結合に変わる「新たな電子共役構造」の積極的活用により、「π共役空間」を「柔軟化」する手法の開発が重要であると考えられる。

2. 研究の目的

本研究では上記の研究背景に基づき、ジシラン(Si-Si)結合を架橋部位としてπ電子共役系を空間的に拡張することで、電子共役性・構造柔軟性を兼ね備えた新奇電子共役空間「σ-π共役空間」の構築を目指した。

ジシラン結合は、C=C結合とイオン化ポテンシャルが同程度であり、π電子共役系とσ-π型の共役構造(σ-π共役)を形成する。従来のπ電子共役系が平面的・剛直な構造を有する一方、ジシランが構築するσ-π共役は、σ結合特有の非平面かつ柔軟な構造を有する。よって、ジシラン結合を骨格に有する「σ-π共役空間」は、電子共役性と構造柔軟性を兼ね備えた、これまでに前例のない電子共役空間であり、既存の「π共役空間」では実現困難な環境・外的因子に応答した構造変換に基づく高次空間機能の制御・発現が期待できる。一方で、芳香族ジシラン類に関しては汎用性が高い合成法が開発されておらず、研究が殆ど進展していなかった。そこで本研究では、遷移金属触媒反応(有機合成化学協会誌, 2009, 67, 778-786)を駆使し、環状の「σ-π共役空間」の合成を目指した。さらに、「σ-π共役空間」の構造特性を解明し、ジシラン結合の構造柔軟性を活かした外部刺激応答性材料としての機能探究を目指した。

3. 研究の方法

「σ-π共役空間」として、複数の芳香環とジシランが環状に連結したジシラン架橋マクロサイクルを設計・合成した。得られたジシラン架橋マクロサイクルの溶液ならびに固体中における立体構造について、各種NMR測定やX線回折を用いて評価した。本研究では特に、ジシラン架橋マクロサイクルが結晶中で示すσ結合の柔軟性に基づくコンフォーメーション変化について、示差走査熱量測定とX線回折を用いて評価し、σ-π共役空間の外部刺激応答性の結晶材料としての活用可能性を検討した。

4. 研究成果

4つの芳香環と4つのジシランが環状に連結したジシラン架橋マクロサイクル**C4**は、芳香環とジシランとを有機リチウム試薬ならびにPd触媒を用いたカップリング反応により逐次連結し、サイズ排除クロマトグラフィー・再結晶法により精製することで、安定な化合物として再現性良く得ることができた(図1)。**C4**の同定は、各種NMR測定ならびに質量分析により行った。

CDCl₃中における**C4**の温度可変NMR測定(220-300 K)では、CH₃とAr-Hに帰属される2つのシングレットのみが確認された。これより溶液中で**C4**は、Si-SiおよびC-Siのσ結合周りで芳香環が回転可能することでD_{4h}対称構造を

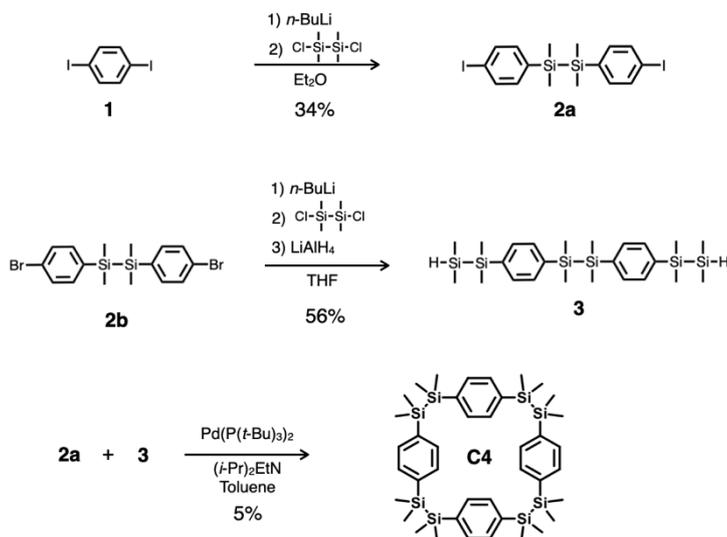


図1. ジシラン架橋マクロサイクル**C4**の合成.

とっていることが示唆され、ジシラン周りの σ 結合性に基づく柔軟な構造を有することが示された。

C4 の CH_2Cl_2 /トルエン溶液を室温で蒸発させることで得られた単結晶 (高温相: **C4 α**) について単結晶 X 線構造解析を行なった (図 2)。結果として、**C4** はジシラン結合と隣接した π 平面の二面角が垂直になった平行四辺形型構造を形成し、*a*-軸にそってカラム状にスタックしていることが明らかとなった (図 4)。さらに、**C4 α** の単結晶を冷却すると、 $-150\text{ }^\circ\text{C}$ 付近でサーモサリエント現象 (結晶がジャンプしたり、弾け飛ぶなどの物理的応力を示す挙動) を伴う結晶-結晶相転移挙動を示し、低温相 (**C4 β**) を形成することが、目視観察ならびに示差走査熱量測定、温度可変粉末 X 線回折により明らかとなった (図 3 および図 4)。粉末 X 線回折を用いた構造解析から、**C4 α** -**C4 β** 間の相転移において、結晶中で平行四辺形型構造を有する **C4** がジシラン σ 結合周りの回転による協奏的な構造変換 (平行クランク運動) を示すことが確認され、それに伴う結晶格子の異方的な収縮/伸長が、サーモサリエント現象を誘発していることが示唆された (図 4)。

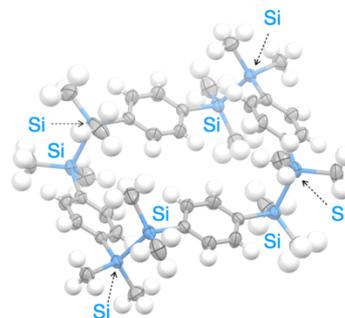


図 2. ジシラン架橋マクロサイクル **C4** の結晶構造 (高温相 **C4 α**).

以上の結果は、ジシラン結合を主骨格とした「 σ - π 共役空間」が、ジシラン結合の構造柔軟性を活用した外部刺激応答性材料としての活用可能性を有することを示唆するものであり、既存の「 π 共役空間」では実現困難な機能性材料の設計指針を提示する。

本研究で得られたこれらの成果は、次項に記載する査読付きの学術論文として、*Journal of the American Chemical Society* 誌に掲載された。

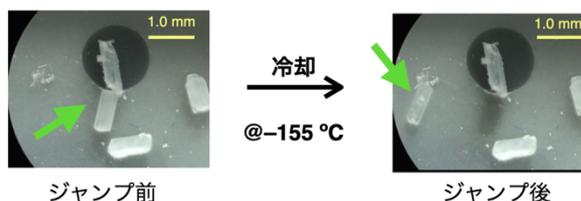


図 3. ジシラン架橋マクロサイクル **C4** の単結晶が示すサーモサリエント現象。

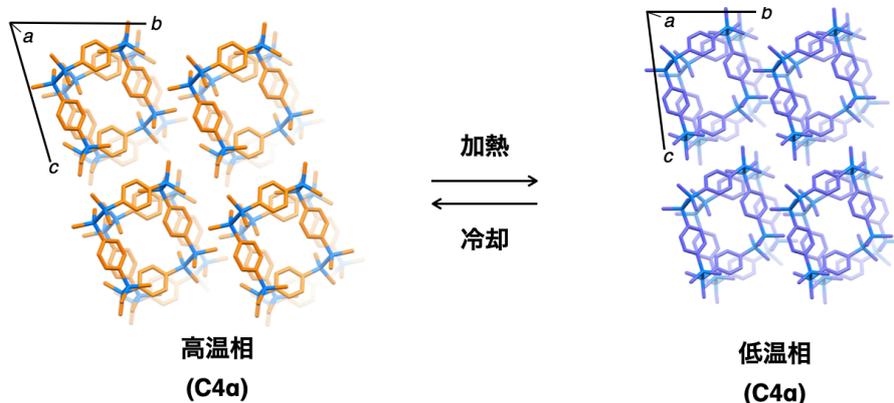


図 4. ジシラン架橋マクロサイクル **C4** が示す結晶-結晶相転移。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2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 Omoto Kenichiro, Nakae Toyotaka, Nishio Masaki, Yamanoi Yoshinori, Kasai Hidetaka, Nishibori Eiji, Mashimo Takaki, Seki Tomohiro, Ito Hajime, Nakamura Kazuki, Kobayashi Norihisa, Nakayama Naofumi, Goto Hitoshi, Nishihara Hiroshi	4. 巻 142
2. 論文標題 Thermosaliency in Macrocyclic-Based Soft Crystals via Anisotropic Deformation of Disilanyl Architecture	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of the American Chemical Society	6. 最初と最後の頁 12651 ~ 12657
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/jacs.0c03643	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 -

1. 著者名 Usuki Tsukasa, Uchida Hikaru, Omoto Kenichiro, Yamanoi Yoshinori, Yamada Ayano, Iwamura Munetaka, Nozaki Koichi, Nishihara Hiroshi	4. 巻 84
2. 論文標題 Enhancement of the Photofunction of Phosphorescent Pt(II) Cyclometalated Complexes Driven by Substituents: Solid-State Luminescence and Circularly Polarized Luminescence	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 The Journal of Organic Chemistry	6. 最初と最後の頁 10749 ~ 10756
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.joc.9b01285	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5件（うち招待講演 1件／うち国際学会 0件）

1. 発表者名 刈谷 未来、尾本 賢一郎、安原 主馬、林 有吾、上久保 裕生、Rapenne Gwenael
2. 発表標題 有機-無機ハイブリッド型二分子膜構造を有する脂質キュービック相の構築
3. 学会等名 日本化学会第101春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 尾本 賢一郎、刈谷 未来、安原 主馬、林 有吾、上久保 裕生、Rapenne Gwenael
2. 発表標題 有機-無機ハイブリッド型の人工脂質二分子膜からなる脂質キュービック相の構築
3. 学会等名 第38回関西西界面科学セミナー：若手・学生研究発表・討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 尾本 賢一郎、刈谷 未来、安原 主馬、林 有吾、上久保 裕生、Rapenne Gwenael
2. 発表標題 Design of lipid cubic phase possessing organic-inorganic hybrid mesostructure
3. 学会等名 第58回日本生物物理学会年会（招待講演）
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 刈谷 未来、尾本 賢一郎、安原 主馬、林 有吾、上久保 裕生、Rapenne Gwenael
2. 発表標題 脂質メソフェーズの高分子架橋化による生体膜模倣多孔性材料の開発
3. 学会等名 第30回バイオ・高分子シンポジウム
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 刈谷 未来、尾本 賢一郎、安原 主馬、林 有吾、上久保 裕生、Rapenne Gwenael
2. 発表標題 末端に被修飾部位を有するペプチド脂質を用いた脂質キュービック相の構築
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

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
---------------------------	-----------------------	----

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
---------	---------