

令和 5 年 6 月 6 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2020～2022

課題番号：20K05442

研究課題名(和文) 分子構造とダイナミクスに立脚したサーモサリエント結晶の創製と機能開拓

研究課題名(英文) Creation and Function of Thermosalient Crystals Based on Molecular Structure and Dynamics

研究代表者

武田 貴志 (TAKEDA, Takashi)

東北大学・多元物質科学研究所・講師

研究者番号：80625038

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)：本研究では有機化学的手法と物理化学的手法を組み合わせることで、サーモサリエント効果を示す分子性結晶の分子設計・分子集積手法の確立を実現し、確立した分子設計指針をもとにサーモサリエント結晶を探索することを目的とした。大きく折れ曲がった構造を有するテトラシアノアントラキノジメタンがサーモサリエント結晶であることを明らかとした。この結晶は高い熱安定性・相転移が関与しないサーモサリエント効果を示す興味深い系であることを明らかとした。上記の例を含め、複数のサーモサリエント結晶を見出し、分子設計からサーモサリエント結晶を合理的に創製する可能性を示した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

外部刺激を運動に変換する材料はセンサーやメモリー、運動素子などへの応用が期待される。熱を運動に変換する分子性結晶(サーモサリエント結晶)は、超高効率なアクチュエーター開発などへの期待が持たれているが、その報告例はごく僅少・散発的なものにとどまっており、その分子設計指針は得られていない。結晶・分子の設計手法を確立することでサーモサリエント効果に対する理解が深まるとともに、材料としての応用探索が可能となる。

研究成果の概要(英文)：This project aimed to establish a molecular design and molecular assembly method for thermosalient crystals by combining organic and physical methods, and to search for thermosalient crystals. Based on previous finding of the principal investigator, the crystals of twisted aromatic molecules were investigated and it was found that crystals of tetracyanoanthraquinodimethane showed a thermosalient effect. The crystals showed high thermal stability and thermosalient behavior without phase transition. We found several thermosalient crystals, including the above example, and demonstrated the possibility of rational molecular design for thermosalient crystals.

研究分野：機能物性化学

キーワード：サーモサリエント効果 折れ曲がり構造 分子集合体 結晶構造解析

1. 研究開始当初の背景

外部刺激を運動に変換する材料はセンサーやメモリー、運動素子などへの応用が期待される。熱を運動に変換する分子性結晶(サーモサリエント結晶)は、分子が共同的に構造・配置変化をすることによりバルク結晶の運動を誘起する材料である。超高効率なアクチュエーター開発などへの期待が持たれているが、その報告例はごく僅少・散発的なものにとどまっており、その分子設計指針は得られていない。熱を運動に変換する分子性結晶の詳細な理解とさらなる応用探索を実現するためには、結晶・分子の設計手法を確立することが必須である。

研究代表者は最近、運動性を有する折れ曲がり分子を適切に集積化させることでサーモサリエント効果を引き出すことができることを明らかにした(*Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 7763; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 10345)。この発見より、分子の構造・集積を制御し、共同的な運動を誘起できればサーモサリエント結晶を系統的に創製できると着想した。

2. 研究の目的

本研究では研究代表者が見出した上記の発見を深化させ、有機化学的手法と物理化学的手法を組み合わせることで、サーモサリエント効果を示す分子性結晶の分子設計・分子集積手法の確立を実現し、確立した分子設計指針をもとにサーモサリエント結晶を探索することを目的とした。

3. 研究の方法

候補化合物となる折れ曲がり分子については、既報の手法によって合成し、再結晶によって単結晶を作成した。合成した化合物の熱安定性および相転移の有無を熱重量測定(TG)および示差走査熱量測定(DSC)から評価した。単結晶のユニットセルおよび結晶中における分子構造の温度依存性を温度可変単結晶 X 線構造解析により評価した。サーモサリエント効果については、温調ステージ上で行い、その様子を光学顕微鏡を用いて観察した。

4. 研究成果

サーモサリエント効果を示すジシアノメチレン化アクリドン誘導体 **1** の類似構造として、ジシアノメチレン化キナクリドン(**2**)およびテトラシアノアントラキノジメタン(**3**)を選定した(図1)。**2** は **1** の倍構造を有する分子とみることができる。**3** は **1** とほぼ同様のサイズを有し、より大きく折れ曲がった構造を有することが予想される。それぞれの化合物の合成は既報の方法(**2**: T. Takeda et al. *J. Org. Chem.* **2014**, *79*, 9669; **3**: R. L. Donkers et al. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 1688)に従って合成した。**2** は市販のキナクリドンを *N*-デシル化し、無水酢酸中マロノニトリルと反応させることで得た。**1** では窒素上に様々なアルキル鎖を導入することが可能であったが、**2** では溶解度の制約から短いアルキル鎖を導入したものを得ることはできなかった。**3** は市販のアントラキノンを TiCl_4 存在下、マロノニトリルと反応させることで得た。**2,3** の単結晶はそれぞれ無水酢酸、酢酸から再結晶により得た。

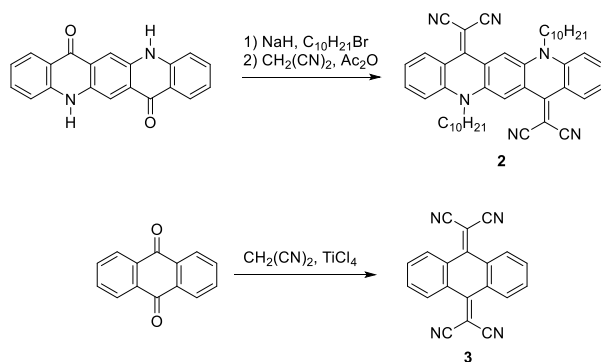


図1 **2,3** の化学構造と合成

図2に **2,3** の分子構造を示す。いずれも分子も大きく折れ曲がった構造を有していることが明らかとなった。この大きく折れ曲がった構造は、ジシアノメチレン基と隣接する芳香族プロトンとの間の立体障害により説明することができる。**1** と比較して **2,3** はより大きく折れ曲がった構

造をとっていることが確かめられた。例えば隣接するベンゼン環どうしのなす角は **2** が 15.7° であるのに対し、**1,3** はそれぞれ $22, 29^\circ$ 、 35° であることが確かめられた。このことは **1** と比較して **2,3** ではジシアノメチレン基の数が増加したため、よりねじれた構造が安定となることを示している。

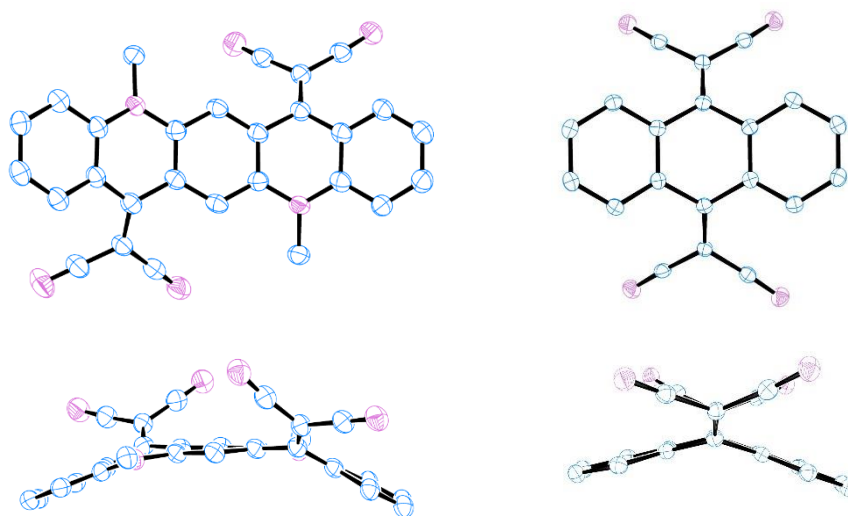


図2 分子 **2**(左), **3**(右)の結晶中の分子構造。分子 **2** のアルキル鎖は省略している。

分子 **1** は折れ曲がった分子が一軸方向に積層した構造を有していたのに対し、分子 **2,3** では折れ曲がり構造を有する 2 分子が噛み合ったような配置を取り、それがずれながら積層していることが明らかとなった(図 3)。噛み合い構造内において双極子が打ち消されており、隣接する噛み合い構造は隣接する分子の双極子を打ち消しあうように、反対側を向くように配置されていることが確かめられた。結果として、折れ曲がり構造を有する分子にもかかわらず安定な最密充填構造が得られることが確かめられる。分子 **2** では噛み合い構造の 2 分子の末端の π 電子どうしは van der Waals 半径の和(3.40 \AA)よりも近接しており、 π - π 相互作用が噛み合い構造の駆動力となったと考えられる。噛み合い構造同士はニトリル基と芳香族およびアルキルプロトンとの C-H \cdots N 相互作用により安定化されていた。分子 **3** においては、噛み合い構造における分子間距離は van der Waals 半径より遠く、噛み合い構造内での分子間相互作用は存在しないことが確かめられた。これらのことからアセン分子の短軸方向に極性のジシアノメチレン基を 2 個対称性良く導入することにより、大きく湾曲した分子の噛み合い構造を基盤とした分子集積ができるということを明らかにすることができた。また、分子集合体の分子間相互作用の強さについても調整できることが確かめられた。

2,3 の熱安定性および相転移の有無を TG, DSC 測定から評価した。分子 **2,3** ともに 250°C 程度まで分解せず、非常に高い熱安定性を示した。DSC 測定からは **2** では固相-液相相転移のピークのみが観測され、**3** では相転移が存在しないことが示された。

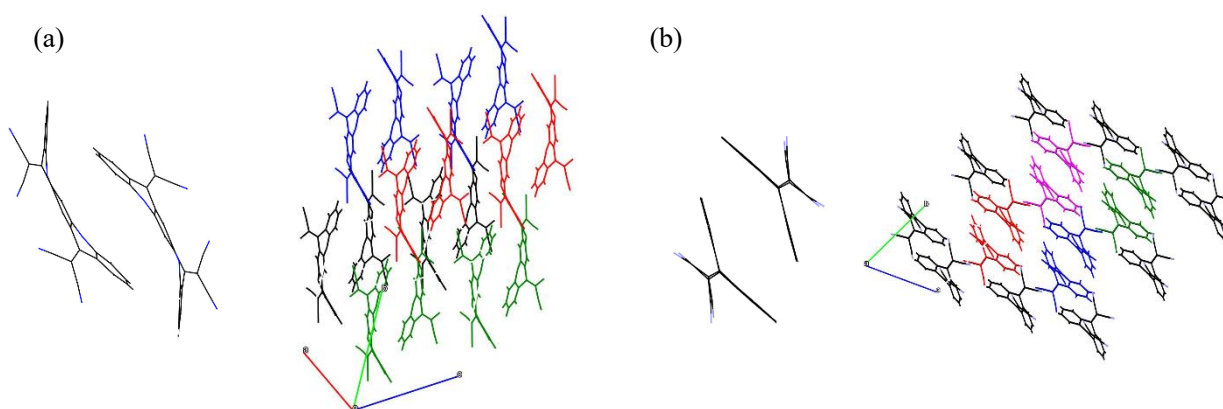


図3 分子 **2**(a), **3**(b)の結晶中の噛み合い構造(左)とそのパッキング(右)。分子 **2** のアルキル鎖は省略している。

サーモサリエント効果の有無を作成した単結晶を用いて行った。結晶 **2** ではサーモサリエント効果が発現する様子は観測されず、融解のみが観測された。一方で結晶 **3** では加熱に対して結晶がジャンプする様子が確認された。以前見出していたサーモサリエント結晶 **1** は結晶ジャンプ後に直ちに融解してするという課題が存在した。これとは対照的に結晶 **3** は TG 測定からも明

らかなように高い熱安定性を有している。この高い熱安定性は運動自由度が高いアルキル鎖の有無によって説明することができる。また、サーモサリエント効果を示す結晶は、一般に相転移をトリガーとしてサーモサリエント効果を示すが、結晶 **3** は相転移がないという点においても興味深い。

この結果は折れ曲がり分子の運動が、サーモサリエント効果を示しうることを実証する。一方で、結晶 **1** と結晶 **3** の分子集積構造は大きく異なっており、異なるメカニズムでサーモサリエント効果を発現している可能性が高い。結晶 **3** が示すサーモサリエント効果の由来を調査するため、温度可変単結晶構造解析を行った。一般にサーモサリエント効果は、加熱により結晶格子定数の異方的な変化が引き起こしたストレスを緩和するために発現すると考えられている。図 4a に結晶 **3** の各ユニットセルの温度依存性をプロットしたものを示す。b 軸および c 軸が a 軸と比較してより大きな変化を示すことが確かめられた。b, c 軸方向の歪みが結晶 **3** のサーモサリエント効果の由来と推定される。その由来を探索するため、各温度での分子の構造を詳細に調査した。その結果を図 4b に示す。分子の折れ曲がり角度が温度により変化することを見出した。-173°C では 34.4° の折れ曲がり角が 135°C では 36.2° に増大していることが分かった。このコンフォメーション変化は加熱—冷却過程に対して可逆であった。折れ曲がり角度の変化は分子長軸およびジシアノメチレン基の配向する方向に対して分子サイズを大きく変化させることになる。分子長軸とジシアノメチレン基は主に b, c 軸に配向していることから、前述の結晶のユニットセルの異方的な温度依存性は結晶中の分子構造変化によって誘起されていることがわかる。

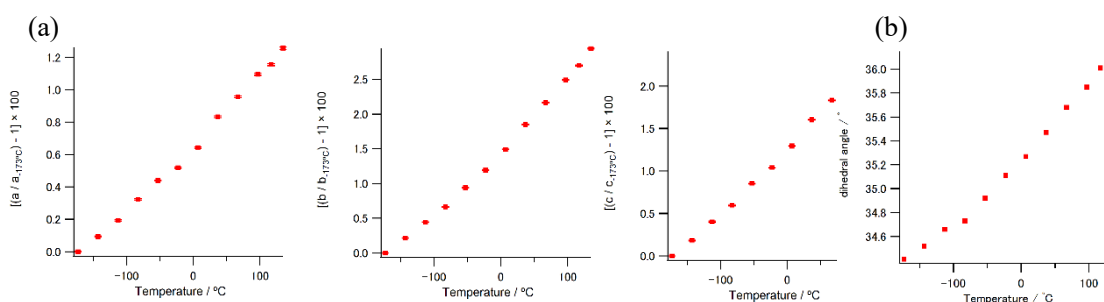


図 4 結晶 **3** の(a)ユニットセルの温度依存性と、(b)分子の折れ曲がり角度依存性

外部温度に対する分子 **3** のコンフォメーション変化のメカニズムを明らかにするため、折れ曲がり角度を変えながら DFT 計算を行った。計算はジシアノメチレン部位と芳香環をなす 4 原子の二面角を固定し、構造最適化を行い、構造を固定しないで最適化した構造との相対エネルギー値を二面角に対してプロットした。その結果を図 5 に示す。最適化構造は結晶中の構造と良い一致を示した。一方で、二面角を変化させた場合においてもエネルギー差は比較的小さいことが確かめられた。このことから運動自由度が抑制されている結晶中においても、分子運動が誘起できたと考えられる。これらの結果より、結晶 **3** のサーモサリエント効果は、分子の異方的な熱運動による、結晶の異方的なストレスによって誘起されることが強く示唆される。

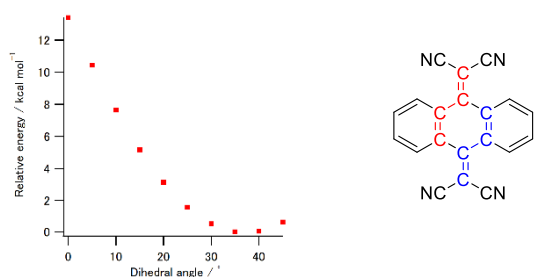


図 5 分子 **3** の二面角に対する相対エネルギー差

分子構造およびその運動に立脚したサーモサリエント結晶の創製を目指し、結果として大きく折れ曲がった構造を有するテトラシアノアントラキノジメタンがサーモサリエント結晶であることを明らかとした。この結晶は高い熱安定性・相転移が関与しないサーモサリエント効果を示す興味深い系であることを明らかとした。温度可変 X 線構造解析および DFT 計算から、この結晶のサーモサリエント効果は、分子の熱運動による構造変化によって誘起されていることが明らかとなった。上記の結果に加え、より大きく折れ曲がった構造を有する化合物の結晶が、異方的なユニットセル変化およびサーモサリエント効果を示すことを確かめており、分子設計からサーモサリエント結晶を合理的に創製する可能性を示した。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計14件（うち査読付論文 14件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Yotaro Kasahara, Ichiro Hisaki, Tomoyuki Akutagawa, Takashi Takeda	4. 巻 57
2. 論文標題 Fluorescent Molecular Glass Based on Hexadehydrotribenzo[12]annulene	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Chemical Communications	6. 最初と最後の頁 5374 ~ 5377
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d1cc01356d	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 Shinya Seto, Takashi Takeda, Norihisa Hoshino, Tomoyuki Akutagawa	4. 巻 125
2. 論文標題 Effective Na ⁺ Binding Ability and Molecular Assembly of an Alkylamide-Substituted Penta(ethylene)glycol Derivative	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry B	6. 最初と最後の頁 6349 ~ 6358
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.1c03188	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 Takashi Takeda, Yotaro Kasahara, Tomoyuki Akutagawa	4. 巻 11
2. 論文標題 Color-Tunable Arylaminoanthraquinone Dyes through Hydrogen-Bond-Assisted Charge Transfer Interaction	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 RSC Advances	6. 最初と最後の頁 24217 ~ 24231
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d1ra03985g	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -
1. 著者名 Tomoyuki Akutagawa, Takashi Takeda, Norihisa Hoshino	4. 巻 57
2. 論文標題 Dynamics of Proton, Ion, Molecule, and Crystal Lattice in Functional Molecular Assemblies	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Chemical Communications	6. 最初と最後の頁 8378 ~ 8401
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d1cc01586a	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 Jianyu Wu, Qingyang Zhu, Takashi Takeda, Norihisa Hoshino, Tomoyuki Akutagawa	4. 巻 3
2. 論文標題 Ferroelectricity of Hydrogen-Bonded Azobenzene Derivatives	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 ACS Applied Electronic Materials	6. 最初と最後の頁 3521 ~ 3529
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsaem.1c00462	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 Guohao Yuan, Yuko Kimura, Takayuki Kobayashi, Takashi Takeda, Norihisa Hoshino, Tomoyuki Akutagawa	4. 巻 12
2. 論文標題 Ion Polarisation-Assisted Hydrogen-Bonded Ferroelectrics in Liquid Crystalline Domains	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Chemical Science	6. 最初と最後の頁 13520 ~ 13529
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d1sc03301h	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 Kohei Sambe, Norihisa Hoshino, Takashi Takeda, Takayoshi Nakamura, Tomoyuki Akutagawa	4. 巻 21
2. 論文標題 Crystal Structures and Physical Properties of (M ⁺)(Crown Ethers) _x (TCNQ) _y Salts with M ⁺ = Li ⁺ , Na ⁺ , K ⁺ , Rb ⁺ , and Cs ⁺	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Crystal Growth & Design	6. 最初と最後の頁 5928 ~ 5942
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.cgd.1c00812	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 Ayumi Kawasaki, Takashi Takeda, Norihisa Hoshino, Wakana Matsuda, Shu Seki, Tomoyuki Akutagawa	4. 巻 125
2. 論文標題 Electrostatic versus van der Waals Interactions in an n-Type Semiconducting Dianionic Naphthalenediimide Derivative with C _n H _{2n+1} NH ₃ ⁺ (n = 1-16)	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry C	6. 最初と最後の頁 21595 ~ 21606
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.1c05176	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 Moeko Kawana, Ryohei Mizoue, Takashi Takeda, Norihisa Hoshino, Tomoyuki Akutagawa	4. 巻 10
2. 論文標題 Simple Molecular Ferroelectrics: N,N -Dialkylterephthalamide Derivatives in the Solid Phase	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of Materials Chemistry C	6. 最初と最後の頁 4208 ~ 4217
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d1tc05001j	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 Jianyun Wu, Takashi Takeda, Norihisa Hoshino, Tomoyuki Akutagawa	4. 巻 126
2. 論文標題 Ferroelectrics Coupled with Unidirectional Rotation in Liquid Crystals	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry C	6. 最初と最後の頁 3864 ~ 3871
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.1c10313	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 Jianyun Wu, Takashi Takeda, Norihisa Hoshino, Tomoyuki Akutagawa	4. 巻 8
2. 論文標題 Ferroelectric low-voltage ON/OFF switching of chiral benzene-1,3,5-tricarboxamide derivative	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Materials Chemistry C	6. 最初と最後の頁 10283 ~ 10289
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d0tc02414g	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 Takashi Takeda, Tomoyuki Akutagawa	4. 巻 56
2. 論文標題 Conformation Change Significantly Affected the Optical and Electronic Properties of Arylsulfonamide-Substituted Anthraquinones	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Chemical Communications	6. 最初と最後の頁 10564-10567
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d0cc04611f	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 武田貴志、芥川智行	4. 巻 78
2. 論文標題 水素結合性分子集合体のダイナミクスと物性化学	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 有機合成化学協会誌	6. 最初と最後の頁 801-812
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.5059/yukigoseikyokaisi.78.801	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 Shunsuke Furukawa, Jianyun Wu, Masaya Koyama, Keisuke Hayashi, Norihisa Hoshino, Takashi Takeda, Yasutaka Suzuki, Jun Kawamata, Masaichi Saito, Tomoyuki Akutagawa	4. 巻 12
2. 論文標題 Ferroelectric Columnar Assemblies from the Bowl-to-Bowl Inversion of Aromatic Cores	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Nature Communications	6. 最初と最後の頁 768
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41467-021-21019-4	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

〔学会発表〕 計4件 (うち招待講演 1件 / うち国際学会 2件)

1. 発表者名 武田 貴志
2. 発表標題 有機化合物の分子運動に立脚した機能性材料開発
3. 学会等名 第8回慶應有機化学若手シンポジウム (招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Takashi Takeda, Tomoyuki Akutagawa
2. 発表標題 Jumping Crystal of a Hydrogen-Bonded Organic Framework Induced by the Collective Molecular Motion of a Twisted pi System
3. 学会等名 2021 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Takashi Takeda, Tomoyuki Akutagawa
2. 発表標題 Hydrogen-Bonded Assemblies of Twisted Tetra[3,4]thienylene Tetracarboxylic Acid with Selective Solvent Sorption
3. 学会等名 2021 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 武田 貴志、芥川 智行
2. 発表標題 N,N',N''-(ベンゼン-1,3,5-トリイル)-トリペンタデカンアミドの分子集合構造と物性
3. 学会等名 日本化学会第102春季年会
4. 発表年 2022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