2版

様　式　Ｃ－１９、Ｆ－１９－１、Ｚ－１９　（共通）

科研費 KAKENHI

科学研究費助成事業　　研究成果報告書

令和　５ 年　６ 月 １４ 日現在

機関番号：１０１０１
研究種目：若手研究
研究期間：2021～2022
課題番号：２１Ｋ１４６９１

研究課題名（和文）擬ロタキサン型超分子カチオンを用いた固相分子機械の機能開拓

研究課題名（英文）Development of Solid-State Molecular Machine Based On Pseudo-rotaxane Structure

研究代表者

高橋　仁徳（Takahashi, Kiyonori）

北海道大学・電子科学研究所・助教

研究者番号：９０８１２５９５

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費）　3,600,000円

研究成果の概要（和文）：擬ロタキサン型超分子カチオンを用いた[Ni(dmit)2]塩を作製し、その単結晶構造解析と誘電応答との相関について検討を行った。dibenzo[24]crown-8に対し、dialkylammoniumの炭素鎖長が1-4の擬ロタキサン型超分子カチオンを導入した。炭素鎖長1, 3, 4の塩が作製可能であり、作製した塩のうち炭素鎖長3,4 の塩では、dialkylammoniumが2サイトでディスオーダーしており、結晶内分子運動が示唆された。またbis(chloroethyl)ammoniumを導入した塩では、リラクサー強誘電体類似の誘電応答を示した。

研究成果の学術的意義や社会的意義
リラクサー強誘電体は、結晶内でのナノ分極秩序に基づく。一次元鎖状に配列する擬ロタキサン型超分子カチオン集合体は、嵩高いdibenzo[24]crown-8 によって隣接鎖間の相互作用が無視できるほど小さいことが想定できる。すなわち、単一次元鎖の配列に基づく新奇なリラクサー強誘電性が実現している可能性がある。分子レベルでの低次元秩序に基づく強誘電性システムは類例に乏しく、新しいリラクサー強誘電体としてのポテンシャルを示すことができた。

研究成果の概要（英文）：pseudorotaxane-type supramolecular cations were prepared as counter cation of [Ni(dmit)2] salts and their single crystal structures were investigated in correlation with their dielectric responses.
Supramolecular cation consisted of dibenzo[24]crown-8 and dialkylammonium with carbon chain lengths of 1, 3, and 4 could be prepared. In the salts with carbon chain lengths of 3 and 4, dialkylammonium was disordered at two sites, suggesting molecular motion in the crystalline state. The salt with bis(chloroethyl)ammonium showed a dielectric response similar to that of relaxor ferroelectrics.

研究分野：超分子科学

キーワード：超分子化学　分子運動　固相分子機械　擬ロタキサン　リラクサー　強誘電体　分子結晶

※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

2016 年にノーベル賞が授与された分子機械研究を通して、究極の微小デバイス創製が期待されている。多くの分子機械が構築されている一方で、それらを「機械」として動作させ外部に出力をもたらすことは極めて難しい。人工の分子機械に関する研究の多くは、溶液中の分散系を対象としている。分子自身が異方的な動きを示す場合でも、液相中では分子自身が拡散や流動によって常に動き回っており、相全体で見た場合は分子運動の向きは平均化され、外部出力となり難い。分子機械同士が向きの揃った高密度な運動を起こすことができれば、分子の運動を“機能”として利用可能だと予想できる。分子が高密度で異方的に集積する結晶相は分子機械の運動を機能として取り出すのに好適な相であるといえる。しかし結晶相での報告が少ないのは、結晶中では分子が密に詰まるため、そもそも分子が運動できる空間を確保することが難しいからに他ならない。この様な大きなデメリットが存在するにも関わらず、結晶中で分子機械の動作を実現できれば、結晶の周期性からの帰結として、「分子機械を密に配列し、その位置と方向を正確に制御すること」が容易に実現できる。結晶中での位置と方向を正確に制御することにより、強誘電性をもった運動に基づく機能が開拓できる。

軸状分子が環状分子の環構造を貫通した構造を持つロタキサンは、代表的な分子機械である。液相や固液界面でロタキサンは軸状分子に対し、環状分子がシャトルのように動く。一方、固相では最密充填構造となりやすく、分子サイズの大きい環状分子が運動する空間を確保するのが困難であると予想できる。一方、ロタキサンの軸状分子末端をかさ高い置換基でブロックせずとも、結晶相では環状分子が軸状分子から脱離するだけの自由度がないことに気づくと、小さな軸状分子が固相で動かせるのではないかと考えられる。そこで、擬ロタキサン構造を元に物質設計を検討し、結晶内分子運動に基づく誘電応答の開拓が可能である。

２．研究の目的

第二級 dialkylammonium 誘導体と[24]crown-8 誘導体からなる擬ロタキサン型超分子カチオンを用いて分子性イオン結晶中に動的自由度を持つ構造を構築する。結晶の構造評価を通じて分子配列・分子間相互作用を精査し、結晶内で分子が動くことが可能な空間を構築し、分子運動のモードを制御するのに必要な分子設計指針を提出する。また、誘電率測定により、結晶の誘電物性を評価し、強誘電性等の機能開拓を行う。外部電場に対する結晶内の分子運動ならびに分子配列の可塑性を検証し、結晶内での分子機械の構築と制御の可能性を探る。

３．研究の方法

系統的に第二級 dialkylammonium と大環状クラウンエーテル（特に dibenzo[24]crown-8）の組み合わせを[Ni(dmit)2] 塩に導入し、分子運動を示す固相分子機械を作製する。特に第二級 dialkylammonium の alkyl 鎖長と分子末端置換基サイズをパラメータとする系統的な合成を行い、得られた結晶の構造を詳細に評価し、分子運動が可能な空間を構築する上で必要な分子配列・分子間相互作用を推定する。また擬ロタキサン型超分子カチオンの運動モードを制御する分子設計指針の確立を目指す。また誘電率の温度—周波数依存性測定により、結晶の誘電物性を評価し、強誘電性等の機能開拓を行う。外部電場に対する結晶内の分子運動ならびに分子配列の可塑性を検証し、結晶内での分子機械の構築と制御の可能性を探る。

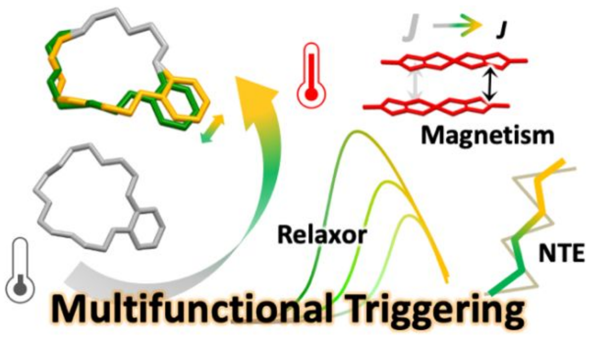
４．研究成果

dibenzo[24]crown-8 と alkyl 鎖長を C1 から C4 まで変化させた第二級 dialkylammonium からなる擬ロタキサン型超分子カチオンを[Ni(dmit)$_2$] 塩に導入した。結果、alkyl 鎖長が C2 以外で単結晶が得られた。C3, C4 の dialkylammonium を導入した塩では、dialkylammonum 部位がディスオーダーを示していた。また、C3 の塩では、誘電正接の温度依存性において、極大値を示し、測定周波数が高周波数ほど極大値が高温側にシフトする、典型的な誘電緩和を示した。

dibenzo[24]crown-8 と Bis(2-chloroethyl)ammonium$^+$ からなる超分子カチオンを導入したから[Ni(dmit)$_2$] 塩では、電荷位置の NH_2^+基が上下方向に変位する特異な超分子構造を持っていた。複素誘電率実部 (ε_1) の温度—周波数依存性測定より、結晶**１**の ε_1 は 360 K にピークを示した多結晶粉末試料を加圧成型したペレットを用いて測定したため変化量は小さいものの、結晶**１**は r リラクサー強誘電体類似の誘電応答を示した。また、サイズの大きい単結晶を用いて測定を行い、軸異方性に関して検討を行ったところ、擬ロタキサン型カチオンの積層方向に沿ってリラクサー強誘電体類似の応答が明確になった。

また、スピンオフ研究として、4-aminopyridinium と benzo[18]crown-6 からなる超分子カチオンを導入した[Ni(dmit)$_2$] 塩について検討を行い、多機能トリガーシステムを構築する超分子アプローチを発見した。4-aminopyridinium と benzo[18]crown-6 間の水素結合によって超分子カチオンが一次元に積層していた。結晶(4-aminopyridinium) (benzo[18]crown-6)[Ni(dmit)$_2$]$^-$ (**2**) において、超分子カチオンの固体運動が磁気・誘電特性に影響を与え、負の熱膨張（NTE）の増大を誘起する。結晶中の超分子カチオンは、1 次元鎖構造を形成する。隣接する 2 本の 1 次元鎖は、

benzo[18]crown-6 の phenylene 基間の π•••π 相互作用を介して超分子ラダー構造を形成し、2 次元層状に配置する。結晶学的に独立した 2 つの benzo[18]crown-6 のうち 1 つは、phenylene 環が 2 サイトでディスオーダーしていた。ディスオーダーしたベンゾ[18]クラウン-6 は結晶内に極性ドメインを形成し、リラクサー強誘電性を示す。また温度上昇に伴い、超分子ラダー構造が伸長し、ベンゾ[18]クラウン-6 の並進運動により、ラダー配列が互いに接近する。その結果、結晶は梯子に垂直な方向に収縮し、一軸 NTE を示す。また、benzo[18]crown-6 の運動が生じる 180K 以上の線熱膨張係数は著しく増加する。さらに、$[Ni(dmit)_2]^-$ 2 量体間の磁気交換相互作用が分子運動によって撹乱されることを明らかにした。



５．主な発表論文等

〔雑誌論文〕　計6件（うち査読付論文　6件／うち国際共著　0件／うちオープンアクセス　1件）

１．著者名 Wu Jia-bing、Huang Rui-Kang、Takahashi Kiyonori、Nakamura Takayoshi	４．巻 51
２．論文標題 Solvent dependence of crystal structure and dielectric relaxation in ferromagnetic [MnCr(oxalate)3]- salt	５．発行年 2022年
３．雑誌名 Dalton Transactions	６．最初と最後の頁 10595～10600
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/D2DT01615J	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 Wu Dong-Fang、Takahashi Kiyonori、Fujibayashi Masaru、Tsuchiya Naoto、Cosquer Goulven、Huang Rui-Kang、Xue Chen、Nishihara Sadafumi、Nakamura Takayoshi	４．巻 12
２．論文標題 Fluoride-bridged dinuclear dysprosium complex showing single-molecule magnetic behavior: supramolecular approach to isolate magnetic molecules	５．発行年 2022年
３．雑誌名 RSC Advances	６．最初と最後の頁 21280～21286
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/D2RA04119G	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 Hiratsuka Keiko、Salim Fazil Thuluvanchery、Takahashi Kiyonori、Nakamura Takayoshi、Sagara Yoshimitsu	４．巻 95
２．論文標題 Crystal Structure of a 4,7-Bis(phenylethynyl)-2,1,3-benzothiadiazole-Based Cyclophane and the Mechanoresponsive Luminescence	５．発行年 2022年
３．雑誌名 Bulletin of the Chemical Society of Japan	６．最初と最後の頁 1474～1480
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1246/bcsj.20220216	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 Takahashi Kiyonori、Shirakawa Yuki、Sakai Hiroki、Hisaki Ichiro、Noro Shin-ichiro、Akutagawa Tomoyuki、Nakano Motohiro、Nakamura Takayoshi	４．巻 11
２．論文標題 Uniaxial negative thermal expansion induced by molecular rotation in a one-dimensional supramolecular assembly with associated peculiar magnetic behavior	５．発行年 2023年
３．雑誌名 Journal of Materials Chemistry C	６．最初と最後の頁 1891～1898
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/D2TC04874D	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 Li Simin、Takahashi Kiyonori、Huang Rui-Kang、Xue Chen、Kokado Kenta、Hoshino Norihisa、Akutagawa Tomoyuki、Nishihara Sadafumi、Nakamura Takayoshi	4．巻 35
2．論文標題 Multifunctional Triggering by Solid-Phase Molecular Motion: Relaxor Ferroelectricity, Modulation of Magnetic Exchange Interactions, and Enhancement of Negative Thermal Expansion	5．発行年 2023年
3．雑誌名 Chemistry of Materials	6．最初と最後の頁 2421～2428
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acs.chemmater.2c03552	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 Takahashi Kiyonori、Miyazaki Yuji、Noro Shin-ichiro、Nakano Motohiro、Nakamura Takayoshi、Akutagawa Tomoyuki	4．巻 50
2．論文標題 Dipole fluctuation and structural phase transition in hydrogen-bonding molecular assemblies of mononuclear CuII complexes with polar fluorobenzoate ligands	5．発行年 2021年
3．雑誌名 Dalton Transactions	6．最初と最後の頁 13680～13685
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/d1dt02118d	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9件（うち招待講演　0件／うち国際学会　2件）

1．発表者名 Kiyonori Takahashi, Takayoshi Nakamura
2．発表標題 Deformation of Supramolecular Cation and Physical Properties of Nickel Dithiolate Magnetic Crystals
3．学会等名 International Symposium on Thermal and Entropic Science for young Thermodynamicists（国際学会）
4．発表年 2021年

1．発表者名 広瀬 昂生、高橋 仁徳、小門 憲太、黄 瑞康、薛 晨、中村 貴義
2．発表標題 擬ロタキサン型超分子カチオンの結晶内分子運動と誘電応答
3．学会等名 第15回分子科学討論会
4．発表年 2021年

１．発表者名
高橋 仁徳、白川 祐基、小門 憲太、黄 瑞康、薛 晨、中村 貴義

２．発表標題
[Ni(dmit)2]塩の特異な磁気挙動と超分子カチオンの固相運動によって促進される負の熱膨張

３．学会等名
第15回分子科学討論会

４．発表年
2021年

１．発表者名
Simin Li, Kiyonori Takahashi, Rui-Kang Huang, Chen Xue, Takayoshi Nakamura

２．発表標題
[Ni(dmit)2]塩の2つの多形における超分子カチオンの分子運動からの大きなリラクサー型誘電応答

３．学会等名
第15回分子科学討論会

４．発表年
2021年

１．発表者名
金丸 和矢、高橋 仁徳、小門 憲太、黄 瑞康、薛 晨、中村 貴義

２．発表標題
分鎖アルキルアンモニウム/ dibenzo[18]crown-6超分子カチオンの結晶内分子回転

３．学会等名
第15回分子科学討論会

４．発表年
2021年

１．発表者名
堺 博紀、高橋 仁徳、小門 憲太、黄 瑞康、薛 晨、中村 貴義

２．発表標題
Dibenzo[24]crown-8が形成するチャンネル構造内におけるヘテロ5員環カチオンの運動と誘電性

３．学会等名
第15回分子科学討論会

４．発表年
2021年

１．発表者名 Kiyonori Takahashi, Ichiro Hisaki, Takayoshi Nakamura
２．発表標題 Solid-state molecular rotation and magnetic properties of nickel dithiolate salts with one-dimensional columnar arrangement of supramolecular cation
３．学会等名 The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2021（国際学会）
４．発表年 2021年

１．発表者名 高橋 仁徳、小門 憲太、黄 瑞康、薛 晨、中村 貴義
２．発表標題 結晶内で回転するカチオンのアルキル鎖修飾による熱膨張制御と磁性
３．学会等名 日本化学会 第102春季年会
４．発表年 2022年

１．発表者名 金丸和矢、高橋 仁徳、小門 憲太、黄 瑞康、薛 晨、中村 貴義
２．発表標題 分岐鎖アルキルアンモニウム/dibenzo[18]crown-6超分子カチオンを導入した[Ni(dmit)2]塩の構造と物性
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