

解 説

アルキルアミド基および折れ曲がり分子の運動を用いた強誘電体・サーモサリエント結晶の創製

武田 貴志*, 芥川 智行

東北大学多元物質科学研究所, *現 信州大学学術研究院理学系

(受取日: 2023年2月28日, 受理日: 2023年3月23日)

Ferroelectricity and Thermosaliency based on Dynamics of Alkylamides and Twisted Molecules

Takashi Takeda and Tomoyuki Akutagawa

Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University

* Present Address: Faculty of Science, Shinshu University

(Received Feb. 28, 2023; Accepted Mar. 23, 2023)

Design of structure and electronic properties of organic molecules have been achieved through organic synthesis. On the other hand, connection of such unique structure and assemblies to unique novel function is still difficult, especially in dynamic molecular assembly. Utilization of molecular motion in the assembly could develop new functional organic material.

Herein, we introduce our recent work on unique functional organic materials based on molecular motion in the condensed phases. Rotation of one-dimensional amide hydrogen-bonding chain of arenealkylamide derivatives in response to external electric field afforded ferroelectricity. Collective and anisotropic molecular motion of twisted π molecule induced mechanical force in response to external heating (thermosaliency).

A variety of molecular motions is possible in organic molecules, which has different mode of motions and activation energies. With consideration of such factors, materials with new function could be proposed through the assemblies of molecules with appropriate arrangement and degree of freedom of molecular motion. Coupling molecular motion with its electronic, photophysical properties in the assemblies could develop new multifunctional organic molecular materials.

Keywords: Molecular motion, Ferroelectricity, Thermosalient Effect.

1. はじめに

有機化合物は構造・電子状態を分子レベルから設計することが可能であり、興味深い特異な分子構造や電子状態、分子集積を示す有機化合物が合成されてきた。電子・光学特性を有する有機分子を集積させることで、従来用いられてきた無機材料を凌駕する材料群が開発されてきた。これまでに検討されてきた有機材料のバルク物性は静的な分子集合体の電子状態に依存するものが多い。一方、有機分子はその構造に基づいた多様な運動性を有している。有機化合物特有の構造柔軟性や運動性を活かした新しい有機材料の開発は未開の領域を多く含む。

我々は分子のダイナミックな運動を強く反映した、機能有機分子性材料の開発を目指し、研究を展開してきた (Fig.1)¹⁻¹⁰。明らかにされている有機化合物の構造およびそれに由来する多様な運動に着目し、その構造モチーフを有機合成の手法を用いて適切な自由度と分子配列を有する集合体に集積させ、その中で分子運動を誘起すること

で、新しい特性や新しい機構に基づく現象を示す分子性材料を開発してきた。有機化合物の構造は多様であり、運動モードや活性化エネルギーが異なる様々な分子運動が考えられるが、その分子骨格の特徴を理解し、集積させ、分子の電子・光学特性と分子運動をカップリングさせることで特定の外部刺激に対して特性を示す分子性材料を創製する

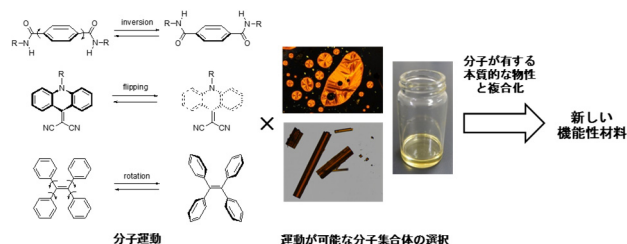


Fig.1 Our concept to develop functional organic assembly based on molecular motion.

ことができる。本稿ではアレーンアルキルアミド類の強誘電性、および折れ曲がりπ分子からなるサーモサリエント効果に関する我々の研究について解説する。本稿で述べる化合物は比較的単純であり、その基礎的な構造や溶液中の物性は明らかにされている。適切な置換基の導入により分子配列や運動自由度を調整することで凝集相での興味深い機能性を発現させることができる。

2. アルキルアミド鎖の運動に基づく強誘電性と複合機能化

有機材料を用いた強誘電体¹¹⁾が近年開発されている。有機材料を用いた強誘電性の実現には、極性部位の外部電場に対する共同的な運動が必要となる。分子・官能基の回転・反転、^{12,13)}プロトン移動、¹⁴⁾中性イオン性相転移¹⁵⁾など様々な機構によって強誘電性を示す有機材料が見出されている。中には従来用いられてきた無機材料を凌駕する特性を有する材料¹⁴⁾も報告されている。一方で、無機化合物では実現困難な、ユニークな有機強誘電体材料の開発はほとんど行われていない。有機化合物には光学特性、電子物性、磁性を付与することが可能であることを考えると、複合物性を有する有機強誘電体の開発に期待がもたれる。一方で、これまで開発されてきた有機強誘電体の中には複雑な分子構造を有していたり、精緻な分子配列を有したりする例が多く、そのような強誘電体モチーフに複合機能を付与することは容易ではない。

我々は強誘電性と有機化合物に由来する異なる物性を併せ持つ系の開発を計画した。その実現のためにはシンプルでかつ拡張性の高い、有機強誘電体の構造モチーフが必要となる。我々はそのに対応する構造モチーフとしてアルキルアミド類に着目した。分子間アミド水素結合は強い指向性を有しており、その特徴は生体分子を含めた精密な有機分子集合体構造に強く寄与している。生体分子の水素結合は4–15 kcal mol⁻¹程度のエネルギーであり、温度や電場などの外部エネルギーの印加により結合–解離状態を制御可能である。¹⁶⁾ これらの特徴から、アルキルアミド誘導体が強誘電体を含めた機能性有機材料の有用なシントンであることがわかる。

我々ははじめにベンゼンアルキルアミド類 (BAA 類) に注目した。BAA の中で 1,3,5-ベンゼントリアルキルアミド (3BC) はヘキサゴナルカラムナー (Col_h) 液晶を形成し、¹⁷⁾アミド基の回転に基づく強誘電体に特徴的な電場一分極 (*P-E*) ヒステリシスを示す^{18,19)}ことが報告されていた。剛直なベンゼン環に連結した3つのアミド基が連続した分子間 N-H...C=O 水素結合を形成することで一次元のカラムナー構造を形成し、それが集積することで Col_h 液晶を形成する。BAA はベンゼンにアミド基が導入された極めてシンプルな構造を有しており高い拡張性があると考えた。BAA の分子集積は強い分子間アミド水素結合と弱いベンゼン環のπ-π相互作用、末端アルキル鎖間の van der Waals 相互作用という単純で限定された相互作用によって集積される。適切な分子設計により 3BC が有する強誘電性 Col_h 相を維持できると考えた。BAA のベンゼン部位は強誘電性に寄与していないが、そこに機能性πユニットを組み込むことができれば複合的な物性を持つ材料へ誘導することができると考えた。

BAA 類の拡張を行うには、アルキルアミド (CONHC_nH_{2n+1}) 鎖の導入位置や本数に関する情報が必要となる。そこで、はじめに同じアルキル鎖を有する BAA (C₁₄-2BC, C₁₄-3BC, C₁₄-4BC, C₁₄-5BC, C₁₄-6BC, Fig.2) を系統的に調査し、具体的にどのような構造–物性相関が存在するのかを検討した。アルキルアミド鎖数が 3–6 本の

ベンゼン誘導体である C₁₄-3BC, C₁₄-4BC, C₁₄-5BC, C₁₄-6BC は、昇温に伴い Col_h 液晶相を発現し、アミド基間の分子間水素結合が有効に存在する 1 次元のカラム構造が形成する事が確認できた。一方で、その強誘電性には大きな差があることが明らかとなった。²⁰⁾ Fig.2(a) にその測定結果をまとめたものを示す。C₁₄-2BC, C₁₄-3BC, C₁₄-5BC が明瞭な *P-E* ヒステリシスを示したのに対し、C₁₄-4BC, C₁₄-6BC は *P-E* ヒステリシスを示さなかった。BAA は同様の分子集積構造を有していることからこの違いは集積構造中の分子運動の違いによって説明することができた。C₁₄-2BC, C₁₄-3BC の残留分極値はアミド基が配向したときの双極子モーメントから見積もられた理論値と良い一致を示し、これら

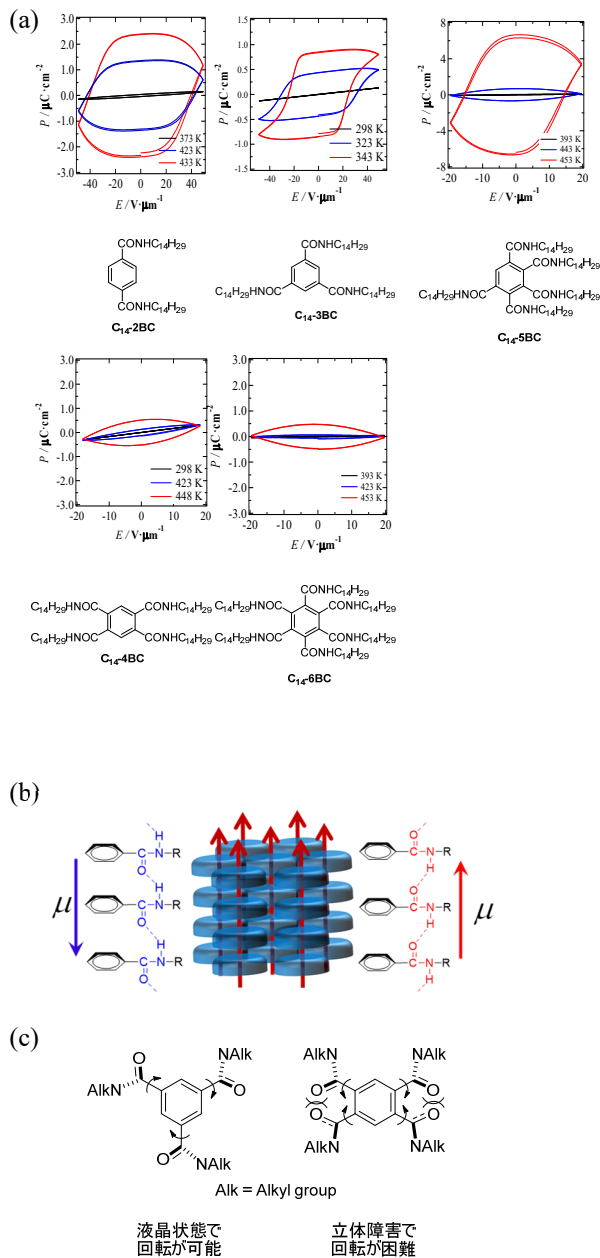


Fig.2 (a) *P-E* curves of BAAs. (b) Dipole inversion in the 1D N-H...O=C hydrogen-bonding interaction by the application of *E* along the π-stacking column. (c) Different rotatability of amide units in the assemblies of C₁₄-3BC and C₁₄-4BC to determine their ferroelectricity. Figures are modified with permission from ref 20. Copyright 2014 American Chemical Society.

の *P-E* ヒステリシスは一次元アミド水素結合鎖が電場によって反転したことに対応する (Fig.2(b)). **C14-2BC**, **C14-3BC** 高温領域で周波数に依存した誘電率の上昇が観測された一方で, **C14-4BC**, **C14-6BC** では誘電率の周波数依存性がほとんど観測されず, アミド基の運動が阻害されていることが示された。オルト位に置換基を有するアミド基の回転障壁は立体障害のため高いことが知られており,²¹⁾ **C14-4BC**, **C14-6BC** が強誘電性を示さなかったことは分子集合体中でアミド基の反転が困難であったためであると考えられる (Fig.2(c)).

ベンゼンに対するアルキルアミド鎖の多様な置換位置と本数の検討から, 強誘電性の発現に必要な分子構造の要請が明らかとなり,²²⁾ 多重機能性を実現する為のさらなる分子設計が可能となった。**BAA** 類の分子集合, アミド基の置換様式の違いによる *P-E* ヒステリシス発現の差を考慮に入れ, ピレンテトラアミド **C14-PTA** を発光性強誘電体として設計した (Fig.3)。²³⁾ ピレンは発光性を有するシンプルな π 電子化合物であり, その周囲に置換基を対称性良く導入することが容易に行うことができる。

C14-PTA は, トルエンやクロロホルムなどの溶液中で緑色に発光を示すオルガノゲルを形成する。**C14-PTA** は溶液, 凝集相(固相, 液晶相), ゲル全ての状態で明瞭な発光を示した (Fig.3(b)). クロロホルム溶液において吸収-発光スペクトルの濃度依存性を測定したところ, ピレンと同様な, 濃度の増加に伴いモノマー (青) からエキシマー (緑) 発光への変化を示した (Fig.3(c)). 興味深いことに, 無置換のピレンと比較して 3 桁も低い濃度である 10^{-6} M でモノマー発光からエキシマー発光へのコンバージョンが確認された。これは, **C14-PTA** 分子がクロロホルム溶液中で 10^{-6} M の低濃度において, 分子間アミド水素結合による 1 次元分子集合体集合体を形成している事に対応する。**PTA** にキラリティーを有するアルキル鎖を導入することでらせん性を誘起することができた。²⁴⁾

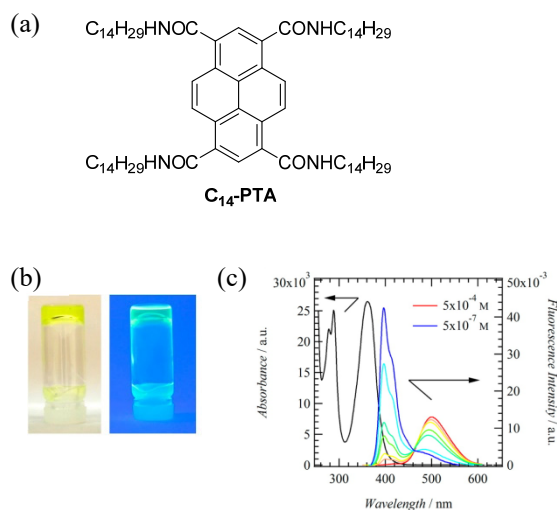


Fig.3 (a) Molecular structure of **C14-PTA**. (b) Organogel of **C14-PTA** in hexane under visible light (left), and UV light (right), at 365 nm. (c) Absorption (left scale) and fluorescence (right scale) spectra of **C14-PTA** in CHCl_3 . Concentration-dependent fluorescence spectra were measured from 5×10^{-7} M (blue) to 5×10^{-4} M (red), with an excitation wavelength of 315 nm. Figures are adapted with permission from ref 23. Copyright 2015 American Chemical Society.

C14-PTA は 295–475 K の幅広い温度域で, **BAA** と同様の Col_h 液晶相を示す事が, 示差走査熱量測定・温度可変偏光顕微鏡観察・X 線回折測定から確認された。誘電率 ϵ_1 の温度-周波数依存性を調査すると Col_h 液晶相において, 温度上昇に伴い低周波数の誘電率が明確に増加し, Col_h 液晶相中で遅い周波数に追従する双極子モーメントの変化が存在する事が確認できた。390 K で周波数 0.1~1.0 Hz における *P-E* 曲線測定から, ヒステリシスの出現が観測された (Fig.4(a)). ピレンに-CONHC₁₄H₂₉ 鎖を導入する事で, 発光性が付加された強誘電体が創製できた。興味深い事に, **C14-PTA** は強誘電体の分極状態の履歴に依存した電流-電圧 (*I-V*) 特性を測定すると, オームの法則に従う *I-V* 特性の直線が正にシフトした (Fig.4(b)). これは, 強誘電体分極により $E=0$ V において内部電圧 (E_{loc}) が発生し, それによる誘起電流が発生する為である (Fig.4(c)). 電流値がゼロとなる電圧値は-1.5V 付近である事から, **C14-PTA** の強誘電性分子集合体における E_{loc} は約 1.5V と見積もられる。さらに, 逆方向の-10 V のパルス電圧を印加して強誘電体の分極方向を一側にする, 一方にバイアスが掛かった *I-V* 特性が出現する。従って, 強誘電体分極のヒステリシスの履歴が *I-V* 特性に影響を与える電流スイッチング現象が観測された。

単純なピレン誘導体であるにもかかわらず, アルキルアミド鎖を導入したシンプルな分子設計から, 強誘電性・発光特性・電流スイッチング, さらにはナノワイヤ・液晶性・オルガノゲルの形成・低濃度エキシマー発光など, 非常に多彩な分子集合体構造と物性を示す事が明らかとなった。

紙面の都合上詳細は省略するが, 上記の知見を出発点としてアレーンアルキルアミドの強誘電性について研究を

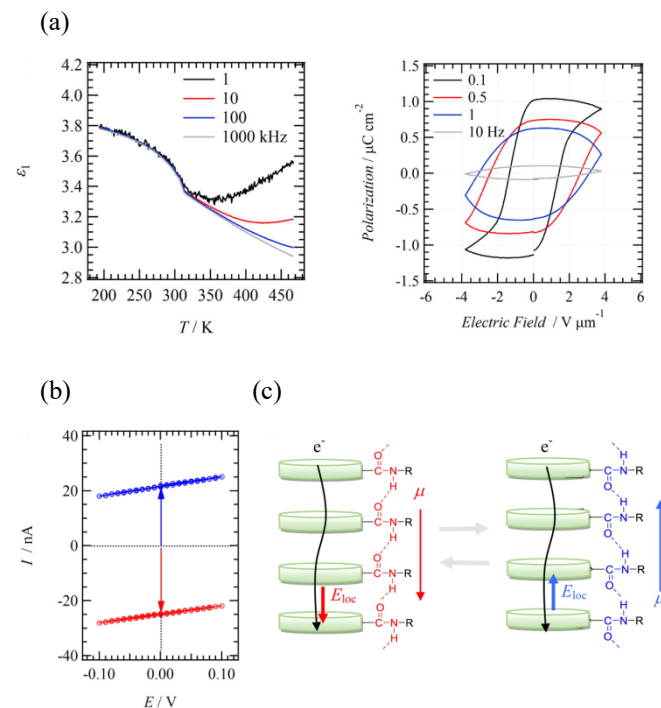


Fig.4 (a) Temperature-dependent dielectric (ϵ_1) response (left) and frequent-dependent *P-E* hysteresis (measured at 390 K) of **C14-PTA** (right). (b) Carrier transport properties of **C14-PTA** in Col_h mesophase (measured at 300 K) (c) Mechanism of ferroelectricity and local electric field (E_{loc}) to affect *I-V* characteristics of **C14-PTA**. Figures are modified with permission from ref 23. Copyright 2015 American Chemical Society.

行ってきた。例えばテトラフェニルポルフィリンにアミド基を導入した分子は熱に安定な強誘電体となる。²⁵⁾ **3BC** のアルキル鎖にキラリティーを導入することで、抗電場を調整できる。²⁶⁾ **BAA** や **PTA** は C_{6h} 構造を形成するが、中央の π 電子ユニットをアゾベンゼンやヘリセンに置き換え対称性を低下させることで、強誘電性のラメラ相が得られるということを明らかにしてきた。^{27,28)} これらの詳細は原著論文および総説¹⁾を参照されたい。

アルキルアミド鎖のダイナミクスに着目した多重機能性有機強誘電体について述べた。適切な強さの分子間水素結合は、外部電場 E の印加によりその分極方向を反転させる事が可能であり、それを実現する構造ユニットとして部分的な熱揺らぎが存在可能である長鎖アルキルアミド鎖が有効であった。このアルキルアミド鎖を π 電子骨格と自在に組み合わせる事で、多様な機能性分子集合体の設計が可能となる。一方、 π 電子骨格としてはビレンなどの多様な機能性コアが設計可能であり、発光-吸収特性や熱安定性などの多様な機能を強誘電性に付加させる事を可能とする。例えば、導電性の π 電子コアを導入した強誘電体も作製可能であり、互いに相反する性質である導電性と強誘電性を共存させた新規材料の創製が実現可能である。本アプローチによる多重機能性材料の創製は、ダイナミックな分子集合体に着目した物性開拓を基本とした化学的な手法といえる。

3. 折れ曲がり π 分子の運動によるサーモサリエント効果

外部刺激を他の物理的応力へ変換する分子性材料は基礎的および応用的観点から興味深い研究対象といえる。様々な刺激が出入力として考えられるが、近年物理的応力を出入力とする分子性材料の研究が盛んにおこなわれている。光や熱などの外部刺激を物理的応力に変換するサリエント材料はアクチュエーターやセンサーなどへの応用が期待される。一般に分子性結晶を加熱すると融解するが、一部の結晶では結晶がジャンプする(結晶ジャンプ)等、物理的応力を示すことがある。このような外部熱に対して物理的応力を示す現象はサーモサリエント効果²⁹⁻³¹⁾と呼ばれている。しかし、これまでに報告されてきた分子性結晶の中でサーモサリエント効果を示す例は非常に限定的であり、その設計指針は明確ではない。これはサーモサリエント効果が結晶内の分子運動に由来する一方で、分子性結晶が剛直で秩序が高い最密充填構造を形成するため、結晶構造中で分子運動を実現するのが容易でないためである。また、加熱による乱雑な分子運動は、化合物の融解を引き起こす。我々が研究を開始する段階で、20 例ほどの分子性結晶におけるサーモサリエント効果の報告が散発的になされ、そのいくつかについては相転移前後のダイナミックな分子配列様式の変化がその起源であると結論されている。しかし、サーモサリエント効果を示す分子の構造は大きく異なっており、どのような分子がサーモサリエント現象を示すかについては明らかにされていない。分子性結晶でサーモサリエント効果を発現させるための分子の設計指針を確立することが必要である。従って、サーモサリエント効果を発現させるための分子性結晶の設計指針を確立することが、力学応答材料創製の観点から重要となる。

我々はこれまで折れ曲がり構造を有する分子のフリッピングや構造変化に基づく機能を探索してきた。^{32,33)} ジシアノメチレン基を導入したアクリドン **C₄-CN-Acr** について研究を行い、この分子が折れ曲がり構造を有し、その反転障壁は非常に小さく ($\Delta G^\ddagger \sim 5 \text{ kcal mol}^{-1}$)、溶液中では容易に反転する (**Fig.5(a)**) ことを明らかにした。³²⁾ この化合物

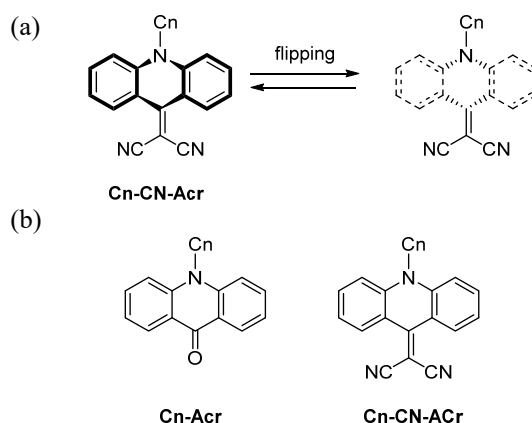


Fig.5 (a) Dynamic behavior of **C_n-CN-Acr** in solution. (b) Molecular structure of **C_n-Acr** and **C_n-CN-Acr**.

の融点を測定したところ、融解を示す前に結晶が大きくジャンプする様子が確かめられた。³⁴⁾ これは我々にとっても予期せぬ発見であり、**C₄-CN-Acr** が単結晶で得られ、それを用いて融点測定を行ったことで偶然見出すことができた。固相での分子運動が溶液状態のそれと比較して困難であることを考慮すると、溶液中で容易に起きる反転運動に着目することは、サーモサリエント結晶のような固相でのダイナミックな分子運動に基づく機能性探索には適していると考えられる。アクリドンは窒素原子上に置換基を容易に導入することが可能であり、異なるアルキル基を有する化合物を系統的に合成し、その結晶構造とサーモサリエント現象の有無を比較することで、これまで行われてこなかったサーモサリエント結晶の分子設計への手掛かりが得られるのではないかと考えた。我々は異なるアルキル鎖を有する **C_n-Acr** と対応するジシアノメチレン基が導入されたアクリドン **C_n-CN-Acr** を系統的に合成し、熱応答性を検証・比較した (**Fig.5(b)**)。³⁴⁾ アルキルアクリドン **C_n-Acr** は平面構造であり、ジシアノメチレン基を有するアクリドン **C_n-CN-Acr** は折れ曲がり構造を有する。

Table 1 に合成した化合物の結晶ジャンプ現象の発現の有無をまとめた結果を示す。**C₁**, **C₂**, **C₄-CN-Acr** の単結晶は加熱によって結晶がジャンプする様子が確かめられた。結晶ジャンプの様子は文献³⁴⁾の動画を参照されたい。一方で、アルキル鎖長の異なる **C₃**, **C₅**, **C₆-CN-Acr** はそのような挙動が観察されなかった。また予想外ではあったが平面構造を有するアクリドン **C₂-Acr** でも結晶ジャンプが起きることが確かめられた。いずれの場合においてもアルキル鎖長のわずかな違いにより結晶ジャンプ活性に差が生じており、化学修飾によるサーモサリエント結晶の探索の有用性および、構造の比較による結晶ジャンプの機構の解明の可能性が示唆された。

C₁, **C₂**, **C₄-CN-Acr** で認められた結晶ジャンプの機構を明らかにするために温度可変 X 線構造解析を行った (**Fig.6**)。 **C_n-CN-Acr** の結晶中分子配列は π - π 相互作用、C-H \cdots N 相互作用などの弱い相互作用および双極子相互作用、最密充填則によって影響を受けていた。分子間相互作用が弱いためアルキル鎖長が異なる誘導体では異なるパッキングを与えることが確かめられた。例えばメチル体 **C₁-CN-Acr** では分子が ab レイヤー上に配列し c 軸にスタックした構造を与えるが、アルキル鎖の伸長により分子のスタッキングは不完全なものへと変化する。

C_n-CN-Acr の単結晶のユニットセルは異方的な温度依存性を示した。**Fig.6(b)** に結晶ジャンプを示す **C₄-CN-Acr** のユニットセルパラメーターを温度に対してプロットしたも

Table 1 Classification of Crystals C_n -Acr and C_n -CN-Acr according to thermosalient properties and temperature-dependent anisotropic expansion of the unit cell. The table is reprinted from ref. 34. Copyright 2016 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.

Compd	TE ^[a]	TDAE ^[b]
C₁-Acr	No	NA ^[c]
C₂-Acr	Yes (~390 K)	Yes
C₃-Acr	No	NA ^[c]
C₄-Acr	No	Yes
C₅-Acr	No	NA ^[c]
C₁-CN-Acr	Yes (~473 K)	Yes
C₂-CN-Acr	Yes (~473 K)	Yes
C₃-CN-Acr	No	NA ^[c]
C₄-CN-Acr	Yes (~453 K)	Yes
C₅-CN-Acr	No	Yes
C₆-CN-Acr	No	Yes

[a] TE: Thermosalient effect. [b] TDAE: Temperature-dependent anisotropic expansion of the unit cell. [c] NA: Not examined.

のを示す。 a, c 軸は温度に対して有意な変化を示さない一方で、 b 軸は温度増加に伴い明瞭な伸長 (~ 3%) が確かめられた。この現象はこれまで報告されているサーモサリエント効果を示す結晶に特徴的な挙動である。この異方的な伸長は分子のスタッキング方向に対応しており、分子もそれに対応するように異方的な伸縮を示した。この伸縮は C_n -CN-Acr が溶液で示す動的な反転挙動に対応しており、これらのことから C_n -CN-Acr の結晶ジャンプは分子の積層方向での共同的反転運動によって誘起されることが強く示唆される。このことは結晶ジャンプを示す結晶と示さない結晶の分子配列を比較することで明らかとなる。結晶ジャンプを示す分子 **C₁, C₂, C₄-CN-Acr** は分子の積層方向に共同的反転が可能な分子配列を形成していた。一方で、異方的なユニットセルの伸縮を示しながらも結晶ジャンプを示さない **C₃-CN-Acr** の場合、分子の積層方向に異なる方向の運動が発生し、共同的反転運動を誘起できないことが確かめられた。

折れ曲がり分子の集積とこれまでに報告されているサーモサリエント結晶と比較して、結晶 C_n -CN-Acr は明瞭な分子の共同的反転に基づいて、バルクの運動が引き起こされるという特徴を有する。これは、反転運動を示す分子を適切に集積化することで、力学応答を示す分子性結晶が創製可能であることを示している。適切な分子設計と集積の制御によってサーモサリエント結晶を創製できることを示すことが出来た。一方で、 C_n -CN-Acr のサーモサリエント効果は結晶の融解温度に非常に近い温度で観測され熱安定性に乏しいという課題が存在した。一般的に、固相における分子運動の誘起は同時に液体への相転移をもたらす。 C_n -CN-Acr 結晶のサーモサリエント効果は、分子の共同的反転運動に基づいて誘発され、弱い分子間相互作用で集積化された結晶構造を考慮すると、この結晶においてサーモサリエント効果と熱安定性が互いに矛盾することは妥当といえる。

分子の共同的反転運動に基づいたサーモサリエント結晶設計の実証およびその熱安定性の向上を目指し、折れ

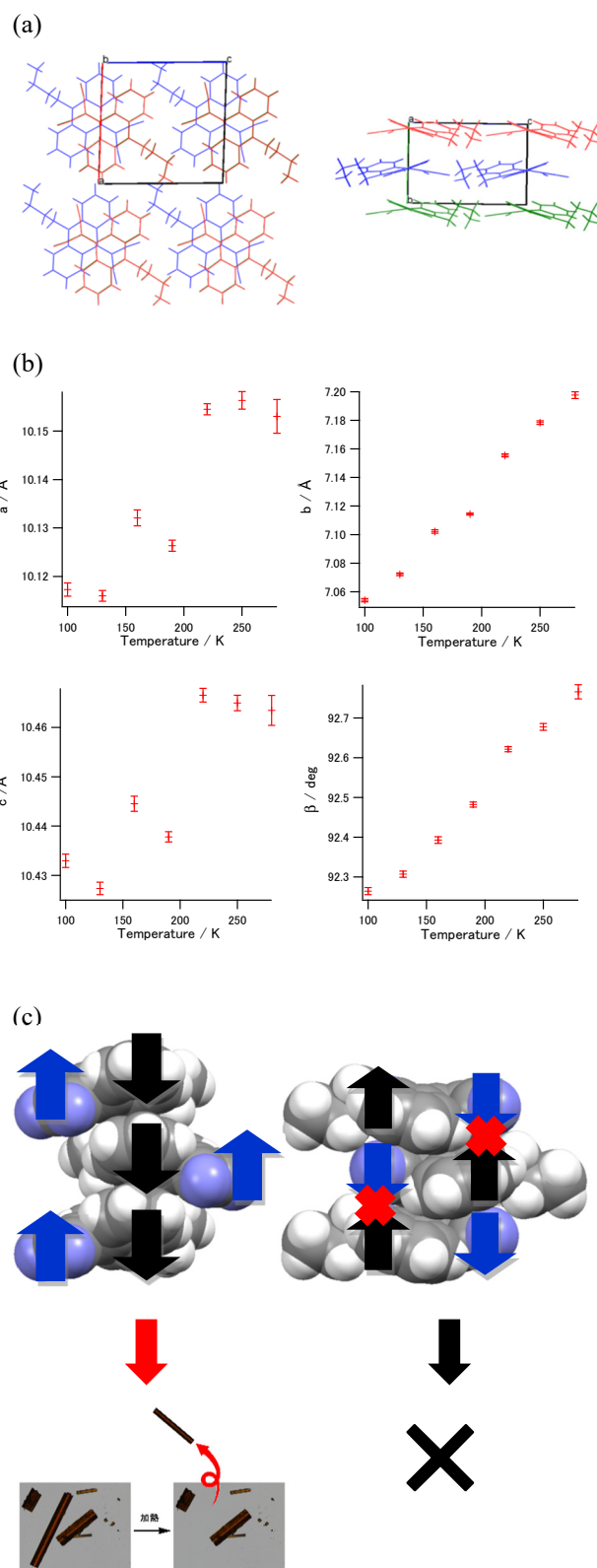


Fig.6 Temperature-dependent crystal structure of jumping-active crystal C_4 -CN-Acr. (a) Crystal-structure of C_4 -CN-Acr. (b) Temperature-dependent anisotropic change of unit cell size of C_4 -CN-Acr. (c) Molecular packing of jumping-active C_4 -CN-Acr (left) and jumping-inactive C_3 -CN-Acr (right) to determine their crystal jumping activity. Collective molecular motion along the π stacking of C_4 -CN-Acr induced its crystal jumping whereas that is prohibited in C_3 -CN-Acr due to its inappropriate stacking fashion. Figures are modified from ref. 34. Copyright 2016 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.

曲がり分子の積層構造を強い分子間相互作用により安定化させた分子集合体の創製を試みた。様々なタイプの強い分子間相互作用が考えられるが、我々は水素結合相互作用の利用を立案した。前章では水素結合相互作用を物性発現のためのダイナミックなユニットとして着目した。本系では、水素結合をサーモサリエント結晶のコアユニットの「固定子」とし、その運動を緩和して結晶性を保持させるために用いた。水素結合性が関与した様々な分子集合体が存在するが、本研究では水素結合有機構造体 (HOF) に着目した。HOF は、コアユニット末端が複数の水素結合性サイトによって互いに連結された多孔質体であり、ガス吸着や分離などの観点から、近年盛んに研究が行われている分子集合体である。^{35,36} 分子間水素結合相互作用により比較的高い熱安定性を有するとともに、単結晶の作製が容易であり、X線結晶構造解析により、その集積構造が明らかにできる利点がある。この HOF 構造に着目することで、コア分子の運動性と結晶性を共存させることができると着想した。

以上の視点から、分子ダイナミクスが期待できる折れ曲がり構造を有する π 電子系化合物 **[2,3]ThTCA** からなる HOF を設計した (Fig.7).³⁷ 分子 **[2,3]ThTCA** の中央の π 電子系は、シクロオクタテトラエン (COT) に特徴的なサドル型構造を示し、比較的容易に分子反転を実現する。³⁸ COT コアに HOF を形成させる水素結合ユニットとしてカルボキシル基を対称性良く4個導入した化合物 **[2,3]ThTCA** を用いてサーモサリエント結晶の作製を

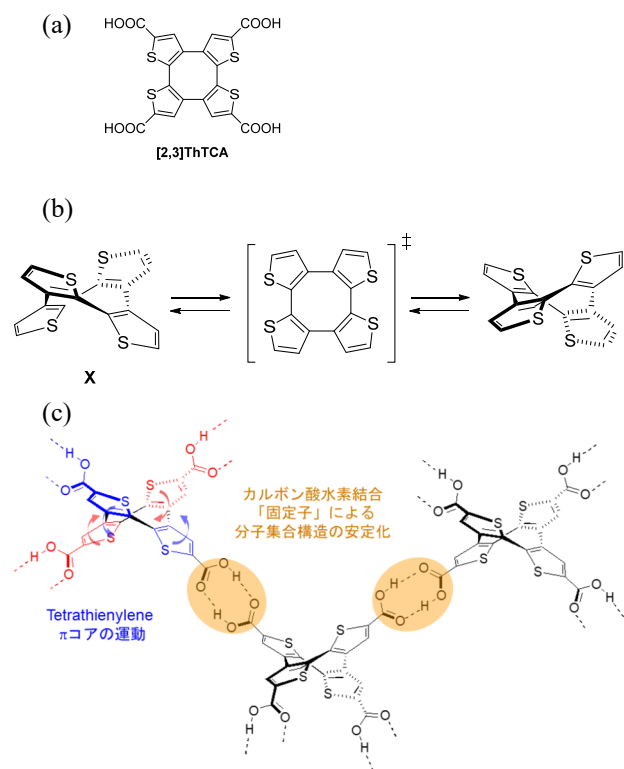


Fig.7 Structural features of tetra[2,3]thienylenetetracarboxylic acid **[2,3]ThTCA**. (a) Molecular structure of **[2,3]ThTCA**. (b) Flipping/fluctuation motion of the central tetra[2,3]thienylene π core (**X**) of **[2,3]ThTCA** could serve to induce bulk mechanical force in supramolecular assemblies. (c) Our strategy to construct thermally stable molecular-motion-driven thermo-responsive molecular crystal with **[2,3]ThTCA**. Symmetric connection of a saddle-shape central π unit of **[2,3]ThTCA** could lead to robust dimensional supramolecular assemblies. Figures are modified from ref. 37. Copyright 2019 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.

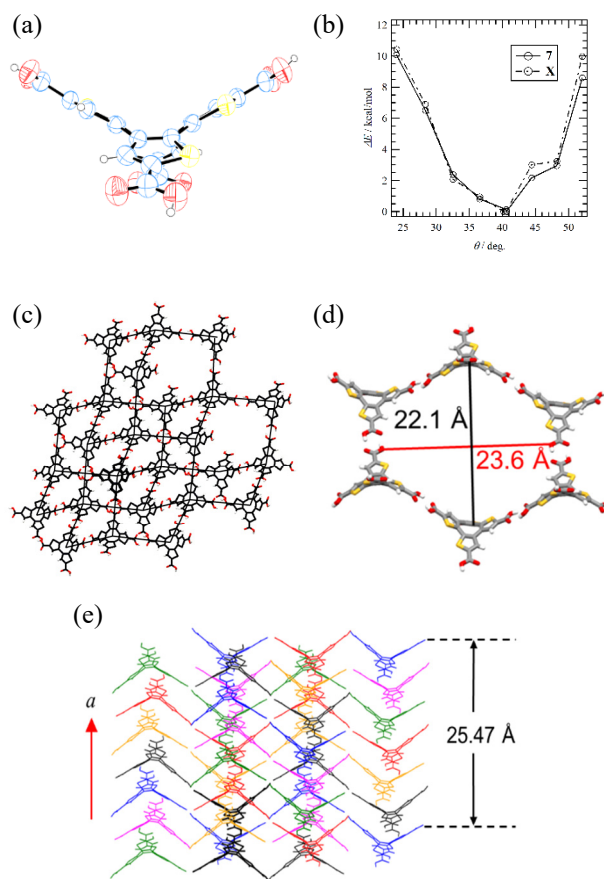


Fig.8 Crystal structure of HOF **[2,3]ThTCA·(THF)_{1.5}**. (a) ORTEP drawing of **[2,3]ThTCA**. (b) Plot of relative energies of **[2,3]ThTCA** and tetrathienylene (**X**) against the bend angle (B3LYP/6-31G*). (c) The diamondoid structure formed by hydrogen bonding assembly of **[2,3]ThTCA**. (d) The six-membered ring substructure of **[2,3]ThTCA**. (e) Six-fold interpenetration assemblies of the diamondoid structure to form the HOF assembly of **[2,3]ThTCA**. Figures are modified from ref. 37. Copyright 2019 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.

試みた。当初、我々は低い対称性でカルボキシル基が導入された分子でその検討を行っていたが、これでは望んだ集積構造を有する HOF は得られなかった。¹⁰ 一方、高対称性でカルボキシル基を導入した **[2,3]ThTCA** を用いた検討から、幸運なことに THF から再結晶を行うことで HOF 構造を形成した単結晶が得られた。

単結晶 X線構造解析の結果から、**[2,3]ThTCA** は大きく折れ曲がったサドル構造 (中央の COT 環部位間での二面角:34.39, 32.05°) を有しており (Fig.8(a)), 末端の4つのカルボキシル基はすべて隣接する分子とカルボン酸水素結合ダイマーを形成していた。6つのサドル型分子が水素結合により環状構造を形成し、それらがさらに分子間水素結合で連結することで、ダイヤモンド状の水素結合ネットワークにより HOF 構造を形成していた (Fig.8(c), (d)). 剛直かつ対称性の高い分子が水素結合で連結されているため、この6分子からなる環状構造は非常に対称性が高く (環の直径:22.1 Å, 23.6 Å), これがダイヤモンドネットワーク構造の高い対称性に反映されていた。この周期の長いダイヤモンドネットワーク構造 (25.47 Å) は、結晶中では6重に相互貫入したユニークな集積構造を形成することが確認された。結果、*a* 軸方向に1次元の溶媒チャンネルと **[2,3]ThTCA** 分子の π 積層構造が形成していた (Fig.8(e)). THF チャネ

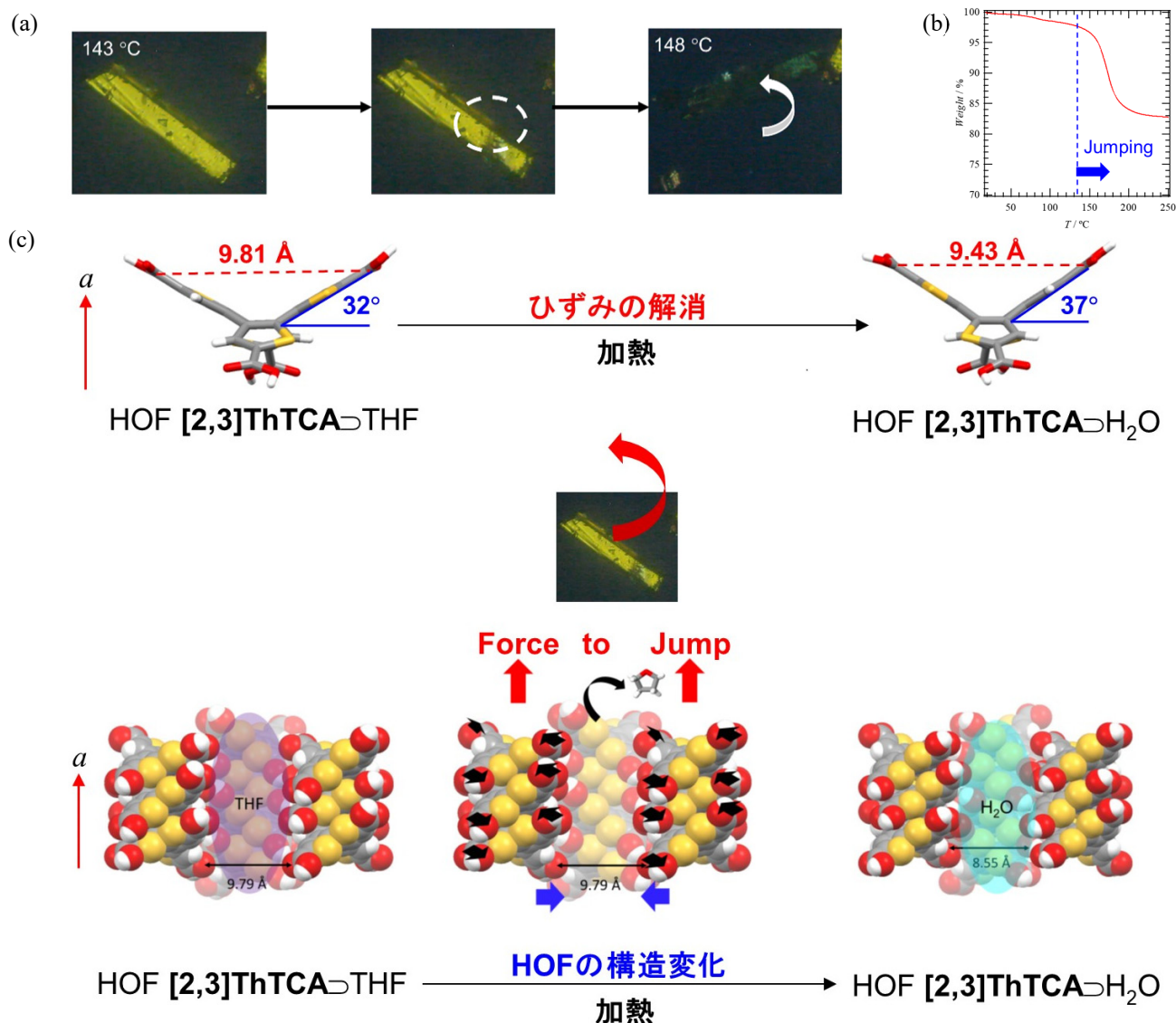


Fig.9 Crystal jumping behavior of HOF [2,3]ThTCA·(THF)_{1.5} and its mechanism. (a) The crystal jumping behavior of HOF [2,3]ThTCA·(THF)_{1.5} under polarized optical microscope condition. (b) TG chart of [2,3]ThTCA·(THF)_{1.5} with its jumping temperature. (c) Molecular mechanism of the crystal jumping of HOF [2,3]ThTCA·(THF)_{1.5}. (top) Significant change in the molecular structure of the tetra[2,3]thienylene π core from [2,3]ThTCA·(THF)_{1.5} (before jumping) to HOF [2,3]ThTCA·(H₂O) (after jumping); (bottom) Cooperative molecular motion of [2,3]ThTCA triggered by the removal of THF produced mechanical force for crystal jumping. Figures are modified from ref. 37. Copyright 2019 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.

ルの断面積は $5.6 \text{ \AA} \times 9.8 \text{ \AA}$ であり、結晶全体に対して 35.4% の空隙率であった。また、[2,3]ThTCA 分子の a 軸に沿った π スタッキング様式は、前節で述べたサーモサリエント効果を示す折れ曲がり分子 $C_n\text{-CN-Acr}$ の分子集積と類似しており (Fig.6(c)), 分子運動に基づくサーモサリエント効果の発現が期待できる。

当初の期待どおり [2,3]ThTCAHOF 結晶は、 $C_n\text{-CN-Acr}$ 結晶と比較して高い熱安定性 (分解点: $>330 \text{ }^\circ\text{C}$) を示した。結晶の加熱は、チャンネル中の溶媒分子を段階的に脱離させることが熱重量 (TG) 測定から確認された。同時に、溶媒分子の脱離後に HOF 構造が維持されることが、温度可変 XRD 測定および単結晶 X 線構造解析から確かめられた。この HOF 構造の N_2 および CO_2 吸着等温線は典型的な I 型の吸着挙動を示し、比表面積 $465 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 、空隙径 6.52 \AA の多孔体であることが示された。

[2,3]ThTCAHOF 結晶を加熱すると結晶がジャンプすることを確認することができた (Fig.9(a))。この結晶ジャン

プは、 $140 \text{ }^\circ\text{C}$ 以上で観測された。以上の結果より、[2,3]ThTCA HOF 結晶は高い熱安定性を併せ持つ熱応答性材料であるといえる。この HOF 結晶が結晶ジャンプを示す温度 ($>140 \text{ }^\circ\text{C}$) は、チャンネルから溶媒分子が脱離する温度 ($>150 \text{ }^\circ\text{C}$, Fig.9(b)) とよく対応しており、溶媒脱離が結晶ジャンプのトリガーとなっていることが強く示唆される。幸運なことに [2,3]ThTCA HOF 結晶の加熱前後における単結晶 X 線結晶構造解析に成功し、結晶ジャンプのメカニズムを明らかにすることができた。Fig.9(c) に HOF 結晶の加熱前後の分子構造、集積構造およびチャンネル構造をまとめた。加熱処理を実施しても HOF 構造は保持されるが、[2,3]ThTCA 分子のサドル型構造に変化が確認された。[2,3]ThTCA の分子構造は、加熱処理により大きく折れ曲がった構造へと変化 (中央の COT 環部位間での二面角: $34.39, 32.05^\circ \rightarrow 36.08, 37.77^\circ$) した。この構造変化は、主として [2,3]ThTCA 分子の積層構造を含む ab 面内で起こるため、加熱処理によりチャンネルサイズが縮小 (長軸長 $9.8 \rightarrow 8.6 \text{ \AA}$)

し、同時に結晶のユニットセルの異方的な伸縮 (a 軸: 8.2% 伸長, b 軸: 6.1% 縮小) が生じる。また, THF を脱離させて縮小したチャンネル内には, 水分子が吸着されていることが確かめられた。DFT 計算から, [2,3]ThTCA 分子は加熱処理後のコンフォマーがより安定 ($1\sim 2$ kcal mol⁻¹) であることが示された。これらの結果より, [2,3]ThTCAHOF 結晶の結晶ジャンプのメカニズムは以下のように結論できる。(1) 加熱により HOF 構造から溶媒が脱離する。(2) 溶媒脱離によりホスト分子 [2,3]ThTCA の分子運動の自由度が増加し, HOF 構造を維持しながらより安定な構造に共同的かつ異方的に格子変形する。これにより異方的な応力が発生し, 結晶ジャンプが出現する。最後に, (3) 溶媒脱離と構造変化により生じた空孔に, 水分子が取り込まれ分子集合体を安定化する。

[2,3]ThTCA 分子の共同的な反転運動に起因した熱的に安定な結晶ジャンプ現象を, HOF 結晶の創製から実現した。これは, 結晶ジャンプ現象を示す初めての HOF である。この結晶ジャンプのメカニズムは, ゲストである溶媒分子の脱離が, 分子コンフォメーションを変化させるユニークな現象に基づくことを明らかにした。精密な分子設計戦略に基づくサーモサリエント結晶の創製は, より応用を志向した分子メカニカル材料の開発を実現すると期待できる。

折れ曲がり分子の集積とその共同的な反転運動に基づく熱に対して運動を示す分子性結晶の創製に成功した。これまでに報告されている相転移によるサーモサリエント結晶と比較して, 本解説で紹介したサーモサリエント結晶は明瞭な分子の共同的な反転に基づいて, バルクの運動が引き起こされるという特徴を有する。反転運動を示す分子を適切に集積化することで, 力学応答を示す分子性結晶を設計することが可能であることを示している。合成化学の手法を活かした系統的な比較がサーモサリエント効果の考察に有用であることを示した。

4. まとめ

我々がこれまで開発してきた分子のダイナミックな運動を強く反映した, 機能性材料について述べた。分子の運動に着目し, その構造モチーフを有機合成の手法を用いて適切な自由度と分子配列を有する集合体に集積させ, その中で分子運動を誘起することで, 新しい特性や新しい機構に基づく現象を示す分子性材料を開発してきた。分子骨格の特徴を理解し, 集積させ, 分子の電子・光学特性と分子運動をカップリングさせることで特定の外部刺激に対して特性を示す分子性材料を創製することができる。

分子集合体中の分子間水素結合のダイナミクスに着目する事で, 新しいタイプの分子性材料の創製が可能となる。例えば, 「アルキルアミド鎖 (-CONHC_nH_{2n+1}) + 芳香族化合物」のアプローチから, π 電子の有する伝導性・磁性・光学特性などの機能性に強誘電性を付加する事が可能となる。 π 電子骨格の選択により, 新奇な多重機能性材料の創製を可能とした。

折れ曲がり分子の積層と共同的な反転に基づいて, マクロな応力を誘起できる。相転移の設計と比較して分子の設計と集積は相対的に容易であり, サーモサリエント結晶の創製と応用への道が開かれた。さらに, 水素結合を強固でかつソフトな分子連結ユニットとして用いることで, 分子のダイナミクスがバルク応力としてマクロに発現する熱的に安定な結晶材料を創製可能とした。

ダイナミックな分子集合体は, 新奇な機能性材料を開発する際の基盤となる。有機化合物の構造は多様であり, 発現する物性も多くの選択肢が考えられる。

謝 辞

本総説で述べた成果は東北大学多元物質科学研究所芥川研究室で得られたものです。参考文献に記載しております共同研究者の方々に感謝申し上げます。本総説で述べた成果の一部は科学研究費補助金 (JP20H04655, JP20K05442), 戸部真紀財団, 池谷科学技術振興財団, 稲盛財団および「人と知と物質で未来を創るクロスオーバーアライアンス」の助成を受けて行われました。

文 献

- 1) T. Takeda and T. Akutagawa, *Chem. Commun.* **58**, 11898–11912 (2022).
- 2) T. Akutagawa, T. Takeda, and N. Hoshino, *Chem. Commun.* **57**, 8378–8401 (2021).
- 3) 武田貴志, 芥川智行, 有機合成化学協会誌 **78**, 801–812 (2020).
- 4) T. Takeda, *Mol. Sci.* **13**, A0102 (2019).
- 5) T. Akutagawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **94**, 1400–1420 (2021).
- 6) T. Akutagawa, *Mater. Chem. Front.* **2**, 1064–1073 (2018).
- 7) T. Takeda, M. Ozawa, and T. Akutagawa, *J. Phys. Chem. C* **123**, 20152–20159 (2019).
- 8) Y. Kasahara, I. Hisaki, T. Akutagawa, and T. Takeda, *Chem. Commun.* **57**, 5374–5377 (2021).
- 9) T. Takeda, S. Yamamoto, M. Mitsuishi, and T. Akutagawa, *J. Phys. Chem. C* **122**, 9593–9598 (2018).
- 10) T. Takeda, M. Ozawa, and T. Akutagawa, *Cryst. Growth Des.* **19**, 4784–4792 (2019).
- 11) S. Horiuchi, and Y. Tokura, *Nat. Mater.* **7**, 357–366 (2008).
- 12) T. Akutagawa, H. Koshinaka, D. Sato, S. Takeda, S. Noro, H. Takahashi, R. Kumai, Y. Tokura, and T. Nakamura, *Nat. Mater.* **8**, 342–347 (2009).
- 13) D. Miyajima, F. Araoka, H. Takazoe, J. Kim, K. Kato, M. Takata, and T. Aida, *Science* **336**, 209–213 (2012).
- 14) S. Horiuchi, Y. Tokunaga, G. Giovannetti, S. Piccozzi, H. Itoh, R. Shimano, R. Kumai, and Y. Tokura, *Nature* **463**, 789–792 (2010).
- 15) K. Kobayashi, S. Horiuchi, R. Kumai, F. Kagawa, Y. Murakami, and Y. Tokura, *Phys. Rev. Lett.* **108**, 237601 (2012).
- 16) G. A. Jeffery, *An Introduction to Hydrogen Bonding*, D. G. Truhlar Ed., Oxford University Press, New York, 1997.
- 17) Y. Matsunaga, N. Miyajima, Y. Nakayasu, S. Sakai, and M. Yonenaga, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **61**, 207–210 (1988).
- 18) C. F. C. Fitié, W. S. C. Roelofs, M. Kemering, and R. P. Sijbesma, *J. Am. Chem. Soc.* **132**, 6892–6893 (2010).
- 19) C. F. C. Fitié, W. S. C. Roelofs, P. C. M. M. Magusin, M. Wübbenhorst, M. Kemering, and R. P. Sijbesma, *J. Phys. Chem. B* **116**, 3928–3937 (2012).
- 20) Y. Shishido, H. Anetai, T. Takeda, N. Hoshino, S. Noro, T. Nakamura, and T. Akutagawa, *J. Phys. Chem. C* **118**, 20204–20214 (2014).
- 21) E. Bisz, A. Piontek, B. Dziuk, R. Szostak, and M. Szostak, *J. Org. Chem.* **83**, 3159–3163 (2018).
- 22) T. Takeda, J. Wu, N. Ikenaka, N. Hoshino, I. Hisaki, and T. Akutagawa, *ChemistrySelect*, **3**, 10608–10614 (2018).
- 23) H. Anetai, Y. Wada, T. Takeda, N. Hoshino, S. Yamamoto, M. Mitsuishi, T. Takenobu, and T. Akutagawa, *J. Phys. Chem. Lett.* **6**, 1813–1818 (2015).
- 24) H. Anetai, T. Takeda, N. Hoshino, Y. Araki, T. Wada, S. Yamamoto, M. Mitsuishi, H. Tsuchida, T. Ogoshi, and T. Akutagawa, *J. Phys. Chem. C* **122**, 6323–6331 (2018).
- 25) J. Wu, T. Takeda, N. Hoshino, Y. Suzuki, J. Kawamata, and T. Akutagawa, *J. Phys. Chem. C* **123**, 22439–22446 (2019).
- 26) J. Wu, T. Takeda, N. Hoshino, and T. Akutagawa, *J. Phys. Chem. C* **126**, 3864–3871 (2022).

- 27) J. Wu, Q. Zhu, T. Takeda, N. Hoshino, and T. Akutagawa, *ACS Appl. Electron. Mater.* **3**, 3521–3529 (2021).
- 28) H. Anetai, T. Takeda, N. Hoshino, H. Kobayashi, N. Saito, M. Shigeno, M. Yamaguchi, and T. Akutagawa, *J. Am. Chem. Soc.* **141**, 2391–2397 (2019).
- 29) N. K. Nath, M. K. Panda, S. C. Sahoo, and P. Naumov, *CrystEngComm* **16**, 1850–1858 (2014).
- 30) P. Naumov, S. Chizhik, M. K. Panda, N. K. Nath, and E. Boldyreva, *Chem. Rev.* **115**, 12440–12490 (2015).
- 31) P. Commins, I. T. Desta, D. P. Karothu, M. K. Panda, and P. Naumov, *Chem. Commun.* **52**, 13941–13954 (2016).
- 32) T. Takeda, H. Sugihara, Y. Suzuki, J. Kawamata, and T. Akutagawa, *J. Org. Chem.* **79**, 9669–9677 (2014).
- 33) T. Takeda and T. Akutagawa, *Chem. Commun.* **56**, 10564–10567 (2020).
- 34) T. Takeda and T. Akutagawa, *Chem. Eur. J.* **22**, 7763–7770 (2016).
- 35) I. Hisaki, X. Chen, K. Takahashi, and T. Nakamura, *Angew. Chem. Int. Ed.* **58**, 11160–11170 (2019).
- 36) I. Hisaki, *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.* **96**, 215–231 (2020).
- 37) T. Takeda, M. Ozawa, and T. Akutagawa, *Angew. Chem. Int. Ed.* **58**, 10345–10352 (2019).
- 38) F. A. L. Anet, A. J. R. Bourn, and Y. S. Lin, *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 3576–3577 (1964).



武田 貴志
Takashi Takeda
E-mail: takashi@shinshu-u.ac.jp



芥川 智行
Tomoyuki Akutagawa
E-mail: akutagawa@tohoku.ac.jp