HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	動的構造を有する超分子結晶のデザインと物性［全文の要約］
Author(s)	大島, 雄
Description	この博士論文全文の閲覧方法については、以下のサイトをご参照ください。 https://www.lib.hokudai.ac.jp/dissertations/copy-guides/
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(環境科学)
Dissertation Number	甲第12682号
Issue Date	2017-03-23
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/65609
Type	doctoral thesis
File Information	Yu_Oshima_summary.pdf

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

学 位 論 文 の 要 約

博士（環境科学）　　大 島　 雄

学 位 論 文 題 名

動的構造を有する超分子結晶のデザインと物性
(Design and physical properties of supramolecular crystals with dynamic structure)

有機分子の組み合わせにより構築される「分子性マシン」は、外部刺激に応答して分子運動を起こす機構を持つ。個々の分子だけでは達成しえない分子運動に由来する機能を発現しうるため、次世代の分子性材料として期待されている。これまでに報告されている分子性マシンは液相中や薄膜中での分子運動に基づく機能に関するものがほとんどであるが、新たな機能開拓の場として、向きの揃った高密度な分子運動を実現できる結晶場は興味深い。結晶内分子運動に基づく機能発現の例として、(*m*-FAni$^+$)(DB[18]crown-6)[Ni(dmit)$_2$]$^-$ (*m*-FAni$^+$ = *m*-fluoroanilinium$^+$, DB = dibenzo, dmit^{2-} = 2-thioxo-1,3-dithiole-4,5-dithiolate) 結晶における強誘電性発現が報告されている。結晶中で、*m*-FAni$^+$とDB[18]crown-6は窒素原子と酸素原子間の水素結合により超分子カチオンを形成する。超分子カチオンはDB[18]crown-6のベンゼン環の分子間CH–π相互作用を介して分子回転軸を揃える形で2次元層状に配列し、形成された結晶内空間において*m*-FAni$^+$はC-N結合を軸とした分子回転を示す。

結晶内における分子性マシンの運動を制御するためには、最密充填した結晶内での空間を確保することが必須であり、構成成分である超分子構造のデザインが不可欠となる。本研究では、結晶内配列制御のための超分子デザイン手法を確立するため、クラウンエーテルおよび回転子である有機アンモニウムカチオンを設計し、結晶内での超分子配列制御を行うとともに、結晶内空間における分子運動とそれに起因する物性開拓を行った。

第3章 *trans-syn-trans*-dicyclohexano[18]crown-6 (*tst*-DCH[18]crown-6)と有機カチオンからなる超分子一次元カラム構造

有機カチオン-クラウンエーテル超分子ローター構造において、超分子の配列を制御するドライビングフォースとしてこれまで明らかとなったものは、DB[18]crown-6間のCH-π相互作用であった。本章では、単なる分子間相互作用の導入からさらに発展させ、超分子配列をデザインする手法として、クラウンエーテルのコンホメーションに着目した。dicyclohexano[18]crown-6には4つの不斉炭素があり、光学異性を含め7種類の立体異性体が存在する。そのうち*tst*-DCH[18]crown-6 (*tst*-DCH = *trans-syn-trans*-dicyclohexano) はシクロヘキサン環に対して酸素原子がエクアトリアル位から置換しているために平面的な構造をとり、C_{2h}点群に属する反転対称構造を有する。従って、分子の上下が同一の環境にあるため、結晶内でV字型構造を形成するDB[18]crown-6とは異なり、anilinium$^+$ (Ani^+) 等と組み合わせることで1次元的な超分子配列を与えると考えた。

実際に(Ani^+)(*tst*-DCH[18]crown-6)$[Ni(dmit)_2]^-$ (**1**) 結晶を合成したところ、*tst*-DCH[18]crown-6は予想通り平面的なコンホメーションをとり、*P*-1に属する結晶の反転対称心と*tst*-DCH[18]crown-6の反転対称心が一致して、結晶学的に同一の環境が分子の上下に形成された。その結果、*tst*-DCH[18]crown-6分子の上下からAni^+との水素結合が可能となり、Ani^+と*tst*-DCH[18]crown-6との積層による[-(Ani^+)-(*tst*-DCH[18]crown-6)-]$_\infty$で表される1次元超分子カラム構造が形成した。*tst*-DCH[18]crown-6に挟まれたAni^+は結晶の反転対称性に伴い180°反転したディスオーダーを示した。*tst*-DCH[18]crown-6の平面性および2方向への水素結合形成能により、1次元カラムというDB[18]crown-6とは異なった超分子配列の形成に成功した。同様の結晶構造は(*m*-$FAni^+$)(*tst*-DCH[18]crown-6)$[Ni(dmit)_2]^-$ (**2**) でも形成された。*tst*-DCH[18]crown-6の平面的な構造により結晶内に大きな空間が形成し、そこに*m*-$FAni^+$が位置していたが、さらに対アニオンである$[Ni(dmit)_2]^-$もその空間に入り込んだため、*m*-$FAni^+$の回転は見られなかった。

第4章 3-fluoroadamantylammonium$^+$ (FAd^+)カチオンを利用した結晶内分子回転の発現

第3章では平面的な構造を採りやすいクラウンエーテルである*tst*-DCH[18]crown-6を用いた場合に形成される一次元カラム構造について明らかにした。しかしながら、結晶**2**で用いた*m*-$FAni^+$の場合、*tst*-DCH[18]crown-6の平面的な構造によって形成された空間に$[Ni(dmit)_2]^-$分子が入り込んだ結果、

DB[18]crown-6に比べ分子回転は抑制されてしまった。

そこで第4章では、容易な分子回転を起こす回転子を超分子構造に導入し、一次元カラム中における分子回転を目指した。ポテンシャル障壁の大きさは、回転子を担う分子の対称性の高さに依存する。*m*-FAni$^+$のような平面的なベンゼン環とは異なり、アダマンタンのような高い対称性を有する球形の構造は、分子回転に際して隣り合った分子間との反発が少ないため、低いポテンシャル障壁が達成される。本研究ではアダマンタン骨格にフッ素基を導入した3-fluoroadamantylammonium$^+$ (FAd$^+$) を回転子として用いて2つの結晶 (FAd$^+$)(DB[18]crown-6)[Ni(dmit)$_2$]$^-$ (**3**), (FAd$^+$)(*tst*-DCH[18]crown-6)[Ni(dmit)$_2$]$^-$ (CH$_3$CN) (**4**)を構築し、FAd$^+$の低いポテンシャル障壁に基づく分子運動の発現を目指した。

DB[18]crown-6を用いた結晶**3**は、93 Kから173 Kにかけて晶系と空間群の変化を伴う構造相転移を示し、高温ではFAd$^+$のフッ素基の分子運動が起こるとともに、それを避けるように、フッ素基に接触しているDB[18]crown-6のベンゼン環がディスオーダーを示した。フッ素基とベンゼン環の接触は、CH-π相互作用を介したDB[18]crown-6の2次元的な超分子配列に誘起されたものであり、その結果、FAd$^+$とベンゼン環との協同的分子運動が達成された。FAd$^+$の結晶内分子運動は誘電応答および固体^{19}F-NMRスペクトルからも確認した。結晶**4**では、平面的な*tst*-DCH[18]crown-6とFAd$^+$の交互積層による1次元カラム構造が形成した。平面的な構造により形成されたFAd$^+$周りの空間には結晶溶媒であるアセトニトリルが取り込まれたが、昇温に伴いFAd$^+$のフッ素基はディスオーダーを示すと共に、分子回転方向に伸びた異方性温度因子を示した。球形のFAd$^+$が対アニオンの侵入を妨げたため、*tst*-DCH[18]crown-6が形成した空間での回転が可能になったと考えられる。

第5章 *p*-phenylenediamine (PPD)を用いたプロトンの共有された超分子構造の構築

第3章では、高い平面性、2方向への水素結合能を持つ*tst*-DCH[18]crown-6を用いることで、超分子カチオンは一次元カラム型構造が形成された。超分子カチオンの構造制御は、既存の分子回転とは異なる物性発現機構を導入するための有用な設計手法になると期待される。そこで第5章では、*tst*-DCH[18]crown-6の2方向への水素結合能を利用し、プロトン移動に基づく物性発現系の構築を目指した。プロトン移動の発現には、プロトン受容性の置換基が向かい合い、一つのプ

ロトンを共有した構造が不可欠である。プロトンの共有した構造を導入するために、複数のプロトン化が可能な*p*-phenylenediamine (PPD)を本研究では用いた。PPDは2つのアミノ基を持ち、0価のPPD、1価のPPD(H^+)、2価のPPD(H^+)$_2$の3種類の価数を採り得る。これらの分子が有するアミノ基およびアンモニウム基はプロトンの受容および供与を行う部位となりうる。さらに、第3章において*tst*-DCH[18]crown-6の2方向に対する水素結合形成能が明らかとなったが、これを利用することにより二つのプロトン受容および供与部位を近接させることが出来ると期待される。本研究では*tst*-DCH[18]crown-6および比較としてDB[18]crown-6を用いてPPDとの超分子を構築した。得られた結晶(PPD)(H^+)$_2$(DB[18]crown-6)$_2$[Ni(dmit)$_2$]$^{-}_2$ (**5**)および (PPD)$_2$(H^+)$_3$(*tst*-DCH[18]crown-6)$_3$[Ni(dmit)$_2$]$^{-}_3$ (**6**)の構造および物性について報告した。

結晶**5**内には、結晶学的に独立なPPDが0.5分子、DB[18]crown-6が1分子、[Ni(dmit)$_2$]$^-$が1分子存在し、対アニオンとの電荷バランスによりPPDには二つのプロトンが配位していることがわかった。PPD上には*C*2/*c*の空間群における反転対称心が存在しており、1つのPPD分子はそれぞれV字型と逆V字型構造のDB[18]crown-6に挟まれたダブルデッカー型超分子カチオンを形成した。PPD の窒素原子とDB[18]crown-6の酸素原子は、典型的なN-H^+…O水素結合距離を示し、PPDがパラ位同士の2方向でDB[18]crown-6との水素結合が可能となったことを示している。DB[18]crown-6のベンゼン環は結晶作製に用いた原料である(PPD)(H^+)(BF^-)は一価のカチオンであるため、結晶化の際にカチオンの不均化反応が起きていることがわかった。

結晶**6**内には、結晶学的に独立なPPDが1分子、*tst*-DCH[18]crown-6が1.5分子、[Ni(dmit)$_2$]$^-$が1.5分子存在しており、2つのPPDと3つの*tst*-DCH[18]crown-6が、交互に積層しトリプルデッカー型超分子カチオン(PPD)$_2$(H^+)$_3$(*tst*-DCH[18]crown-6)$_3$を形成していた。クラウンエーテルを挟んで向かい合ったPPDの窒素部位はN-H^+…N水素結合が可能な距離まで近接しており、トリプルデッカー型超分子カチオンの有する3つのプロトンのうち1つが、二つの窒素部位間で共有されていた。窒素部位に挟まれた*tst*-DCH[18]crown-6の酸素原子には、ディスオーダーが見られ、それぞれ対応するコンホメーションにおいて、酸素原子はプロトンを結合していると考えられるアミノ基により近接していた。従って、2つのコンホメーション間での分子運動が、*tst*-DCH[18]crown-6分子の上下で隣接しているアミノ基間のプロトン移動と連動している可能性がある。

第6章 まとめ

以上の結果から、クラウンエーテルのコンホメーションと分子間相互作用デザインにより結晶内で1次元カラム等の超分子構造を構築することに成功した。回転ポテンシャル制御のために導入した球形のカチオンにより、*tst*-DCH[18]crown-6の1次元カラム構造における分子回転、およびDB[18]crown-6の2次元層状構造におけるベンゼン環との協同的分子運動を達成した。また、*tst*-DCH[18]crown-6の2方向への水素結合能を利用して、分子運動とプロトン移動の連動が示唆される系を構築した。これらの成果は、次世代の分子性材料として期待される分子性マシンを固相内で実現するための有用な設計指針を与えるものであり、動的構造に基づく新たな機能を創成するための基盤を与えるものと考えられる。