

立教大学学術推進特別重点資金(立教SFR)

個人研究

2021年度研究成果報告書

研究代表者	所属部局・職名	氏名
	理学部化学科・助教	西村涼
研究課題	形状記憶効果の光制御を目指したフォトクロミック分子結晶の創生	
研究期間	2021年度	
研究経費 (1円単位)	(支出金額) 484,887円 / (採択金額) 1,000,000円	
研究の概要 (200~300字で記入、図・グラフは使用しないこと。)		
<p>形状記憶効果は、合金で稀に発現し、マルテンサイト変態温度以下での変形後、変態温度以上に加熱することで、元の形状に回復するという現象である。有機結晶でも形状記憶効果を示す例が数件報告されているが、加熱による変態が現象の鍵となっているため、高温の加熱過程が必要であることが問題である。そこで、従来の加熱によるマルテンサイト変態ではなく、光誘起マルテンサイト変態に着目し、室温での等温的マルテンサイト変態、そして形状記憶効果の実現を目指す。光は非接触かつ位置選択的な刺激を加えることができるため、より複雑な形状記憶効果を実現することが期待される。</p>		

キーワード (研究内容をよく表しているものを3項目以内で記入。)
[フォトクロミズム] [フォトメカニカル結晶] [形状記憶効果]

研究成果の概要 (図・グラフ等は使用しないこと。)

本年度行った研究は、本研究課題の目的を達成するために設計した光応答性分子の合成である。まず、申請書で提案した三つの化合物のうち、二つの新規ジアリールエテン誘導体、末端にメチル基をもつ誘導体 (**20Me**) とフルオロ基をもつ誘導体 (**20F**) に関して、合成、精製を行い、結晶作成、構造解析、光応答性の調査を行った。

合成は、ジアリールエテン骨格の末端にカルボニル基を有する前駆体に対して、2-Chloro-4,6-dimethoxytriazine、N-methylmorpholine、をジクロロメタン溶液中で反応させ、そこに、対応するアミンを加える事で、**20Me** (白色固体) は収率 65%、**20F** (白色固体) は収率 51% で合成することが出来た。これらの誘導体の合成は、¹H NMR, ¹³C NMR, ¹⁹F NMR によって確認できており、元素分析によって、サンプルの純度が高い事も確認された。これらの白色固体をメタノールで再結晶することで、**20Me** の針状結晶と、**20F** の板状結晶を得た。これらの結晶に対して、波長 254 nm の紫外線を照射したところ、化合物 **20Me** は色、形状の変化を示さず、化合物 **20F** は紫色に着色するフォトクロミズムを示し、形状変化は見られなかった。また、単結晶 X 線構造解析により、これらの結晶中での分子のパッキングを調べると、結晶中でフォトクロミズムを示さなかった化合物 **20Me** は monoclinic, P2₁, a: 9.7683(3)Å, b: 13.7021(5)Å, c: 26.3584(10) Å, α: 90°, β: 97.0940 (10) °, γ: 90°, V: 3501.0(2) Å³, Z=4, R_w: 0.0807 (all data), R₁: 0.0326 (I>2.0σ(I)), GOF: 1.061 の結晶であった。この結晶中で、分子が光によってフォトクロミズムを示さなかったという形の結晶であった。この結晶中で、分子が光によってフォトクロミズムを示さなかった理由は、ジアリールエテン分子の、光反応を起こす炭素同士の距離 (5.3Å) が開きすぎていた (4.2Å<) ために、光反応を示さなかったことが分かった。この結晶に関しては、メタノールからの再結晶で得た結晶なので、他の溶媒からの結晶作成により、違う形の結晶 (フォトクロミズムを示す) の作成を試みる必要がある。

また、結晶中でフォトクロミズムを示した化合物 **20F** は orthorombic, P2₁2₁2₁, a: 12.2896(3)Å, b: 14.5990(3)Å, c: 37.5591(9) Å, α: 90°, β: 90°, γ: 90°, V: 6738.7(4) Å³, Z=8, R_w: 0.1061 (all data), R₁: 0.0388 (I>2.0σ(I)), GOF: 1.047 の結晶であった。この結晶は、紫外線を照射する事で、紫色に着色したが、この理由は、ジアリールエテン分子の、光反応を起こす炭素同士の距離 (3.5Å) が十分に近かった (4.2Å>) ために、光反応を示したことが分かった。

この結晶に対して、紫外線を照射すると、前述したとおり、紫色の着色現象が見られたが、結晶の形状変化については、観察されなかった。これは、結晶の形が、針状結晶でなく、菱形の結晶で、変形しにくい形であったことが原因と考えられる。形状の変化は確認されなかったが、何かしらの構造相転移が起こっている可能性があるため、今後、詳細な解析を進めていく必要がある。

SPring-8 での単結晶 X 線構造解析で、上記の分子を含め、他の類似した化合物に関して、紫外線照射前後の単結晶 X 線構造解析を行った。その結果、この研究の基となった分子と同様の挙動を示す結晶は観測されなかった。

申請書で示した分子以外に、目的を達成するために設計、合成した分子についても、報告する。

まず、申請書に記した分子構造よりも、分子間で相互作用がより強くなるような分子設計を行い、アミド基とピレン環を導入した分子の合成を試みた。この分子は、アミド基間での水素結合とピレン環同士の π - π 相互作用によって、ある程度分子間の位置づけを想定することが出来る。また、π - π 相互作用などは、比較的弱い相互作用なので、結晶状態の分子に対する光照射によって光反応を示したとき、分子が若干動くことが引き金となり、その相互作用も変化する可能性が考えられる。この変化が起これば、結晶としては違う相となり、構造相転移が誘起される可能性がある。4つの類似した分子を設計し、その内2つを合成した。

アセトニトリル中で、末端に p-アニリンを導入したジアリールエテンに対して、DMT-MM と対応するピレン環をもつカルボン酸を加え、室温で終夜攪拌を行い、黄色固体をそれぞれ、81%、94% で得た。この固体をアセトンとヘキサンを用いて再結晶し、黄色板状結晶と菱形結晶を得た。板状結晶の単結晶 X 線構造解析を行ったところ、アミド基を介して分子間水素結合を形成していたが、ピレン環同士は分子間で全く相互作用していないことが分かった。おそらく、水素結合のエネルギーが強く、結晶中での分子パッキングが

研究成果の概要 (つづき)

水素結合に支配されていること、また、水素結合部位とピレン環との間に距離があることが要因であると考えられる。菱形結晶の単結晶 X 線構造解析を行ったところ、アミド基間での水素結合、およびピレン環間での弱い $\pi - \pi$ 相互作用が働いていることが分かった。この結晶の場合でも、アミド基の水素結合により、分子のパッキングが決まっているような構造であったため、ピレン環間の $\pi - \pi$ 相互作用が弱くなっていることが示唆された。これら 2 つの結晶に対して、紫外線を照射すると、双方、薄紫色に着色した。単結晶 X 線構造解析の結果より、光反応を起こす炭素同士の距離 (3.5 \AA と 3.5 \AA) が十分に近かった ($4.2 \text{ \AA} >$) ために、光反応を示したことが分かった。この結果より、ジアリールエテンの光応答部位の構造は、現状で問題は無いようであった。

以上の結果より、アミド基の導入によって、弱い $\pi - \pi$ 相互作用があまり効いていないという知見が得られたため、今後の展望としてアミド基をエステル基に変えた誘導体を合成し、水素結合を無くすことによってピレン環同士の相互作用を優勢にし、光照射によって構造相転移を引き起こすような結晶を構築する。

※この(様式 2)に記入の、成果の公表を見合わせる必要がある場合は、その理由及び差控え期間等を記入した調書(A 4 縦型横書き 1 枚・自由様式)を添付すること。

研究発表 (研究によって得られた研究経過・成果を発表した①～④について、該当するものを記入してください。該当するものが多い場合は主要なものを抜粋してください。)

- ① 雑誌論文 (著者名、論文タイトル、雑誌名、巻号、発行年、ページ)
- ② 図書 (著者名、出版社、書名、発行年、総ページ数)
- ③ シンポジウム・公開講演会等の開催 (会名、開催日、開催場所)
- ④ その他 (学会発表、研究報告書の印刷等)

① 雑誌論文 (著者名、論文タイトル、雑誌名、巻号、発行年、ページ)

1. R. Nishimura, E. Fujisawa, I. Ban, R. Iwai, S. Takasu, M. Morimoto, M. Irie, *Chem. Commun* **2022**, accepted.