

非平面ビルディングブロックからなる分子集合体の構築と機能

(阪大院工¹・阪大 ICS-OTRI²) ○焼山 佑美^{1,2}

Assemblies of Non-Planar Molecules: The Structures and Properties (¹Graduate School of Engineering, Osaka University, ²ICS-OTRI) ○Yumi Yakiyama^{1,2}

Structural flexibility in the functional molecular assemblies is quite important in mitigating structural damage during the emergence of physical functions and improving the systems' stability. In this project, we aimed to prepare new “soft” crystalline systems that can respond to outer stimuli. For this purpose, we introduced structural softness into the intrinsically “hard” crystals by utilizing (1) curved molecules that exhibit dynamic behavior and (2) non-planar X-shaped molecules that construct weak intermolecular interactions in the crystalline state. In this presentation, formation of confined curved- π space using sumanene as a first step for the realization of dynamic porous network, and the properties of pure-organic molecular crystalline host based on indanedione dimer, which gives interconvertible crystals by trapping/releasing guest molecules will be discussed together with our recent achievements.

Keywords : Molecular assemblies; X-ray Crystal Structure Analysis; Stimulus Responsiveness; Structure Transformation

機能性分子集合体において、構造的柔軟性を確保することは、機能発現の際の構造変化を緩和させ、安定性を向上させる上で非常に重要である。本研究では、①動的挙動を示す曲面分子、②非平面X字型分子をビルディングブロックとして、配位結合もしくは弱い分子間相互作用により集合化させることで、本質的に「堅い」構造体である結晶に構造的柔軟性を導入し、外部環境の変化に「柔軟」に応答できる新たな軟らかい結晶性システムの創出を目指し、以下の研究を展開した。本講演では、これまでの研究成果について、最近得られた新たな知見も交えて紹介する。

① 曲面空間を有する動的ネットワーク錯体への挑戦 [1]

曲面 π 共役分子はお椀のように曲がった分子骨格を持ち、お椀反転運動に伴う骨格の柔軟性と、物性のソースとして魅力的な曲がった π 電子系を持つ。しかしお椀構造同士で重なった2次元のレイヤー構造を作りやすく、3次元空間を明確に構築した例はこれまでなかった。我々は、6つのピリジル基を有するお椀型分子 **HexP** を配位子に用い、配位結合によりお椀構造同士の重なり合いを抑制するとともに、**HexP** 配位子の持つ柔軟性により集合体構築で生じる

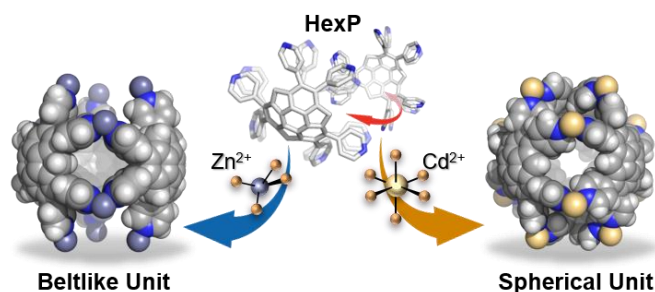


Figure 1. Schematic models of the formation of the two networks with spherical confined spaces.

ひずみを軽減させることで、曲面状の分子骨格が明確に反映された美しいベルト状や球状の 3 次元的空間を有する細孔性ネットワーク錯体を初めて得ることに成功した (Figure 1)。今後、リンカー部分の長さを伸ばし、お椀反転運動を可能にすることで、ネットワークそのものが動く「動的ネットワーク錯体」への展開を可能にする成果である。

② X字型刺激応答性有機分子を利用した柔軟な分子結晶ホストの創成 [2]

我々は結晶性材料が本質的に有する「剛直性」を打ち消し「構造的柔軟性」を取り入れるべく、X字型分子が形成する弱い分子間相互作用に着目した。その結果、4-ピリジルインダンジオン二量体 (**4PID**) が種々の溶媒分子を「認識」し、その極性に応じ選択的に OPEN または CLOSE 構造を構築することを見いだした

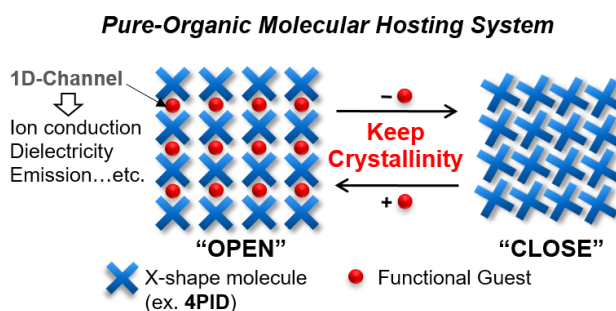


Figure 2. Reversible guest releasing/trapping system composed of three-dimensional X-shape dimer **4PID**.

(Figure 2)。更にこの CLOSE・OPEN 構造は、劇的な構造変化を伴うにも関わらず結晶状態を保ったままゲスト分子の吸脱着により可逆に変化することが可能である。分子性結晶においてこうした例は非常に珍しい。さらに CLOSE 結晶は加熱することで結晶性を保ちながら色・外形を変化させることがわかっている。これらはまさに外部刺激を与えることで分子構造変換を誘起し、集合構造や内包分子を柔軟に変化させることで多種多様な機能を示す「軟らかい分子結晶材料」の出発点となる成果である。さらに最近では、ピリミジル基への置換をはじめとする種々の誘導体を合成することにより、置換基が結晶構造およびそのゲスト取り込み能に対し与える影響を明らかにしつつある。特にピリミジル基を導入した分子については、**4PID** と同様の OPEN 構造を構築するとともに、より多様な分子の取り込みや、外部刺激添加による段階的な結晶構造制御も可能となっており、これらの性質を利用した機能発現に向けての試みも併せて紹介したい。

[1] a) H. Toda, Y. Yakiyama, Y. Shoji, F. Ishiwari, T. Fukushima, H. Sakurai, *Chem. Lett.* **2017**, 46, 1368. b) Y. Yakiyama, T. Hasegawa, H. Sakurai, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, 141, 18099.

[2] a) *Y. Yakiyama, T. Fujinaka, M. Nishimura, R. Seki, H. Sakurai, *Chem. Commun.* **2020**, 56, 9687. b) 「インダンジオン二量体の結晶多形間における分子の取込/脱離に基づく可逆な構造変化」 Division Topics (有機結晶ディビジョン), 化学と工業, **2021**, vol.74-1.