

## 多彩な色調・発光を示す結晶を与える柔軟な分子を開発

～結晶中の分子構造を目で見ることができる！？～

### ポイント

- ・複数の立体配座の安定化に成功し、結晶中の分子構造に応じた色調／発光を示すことを解明。
- ・わずか5種類の溶媒の組み合わせで分子構造や色が異なる9種の結晶を与えることを発見。
- ・同一分子であるにもかかわらず多彩な色変化を示すため、新たなクロミック材料として期待。

### 概要

北海道大学大学院理学研究院の石垣侑祐准教授及び菅原一真博士研究員、九州大学大学院工学研究院の小野利和准教授らの研究グループは、極めて柔軟で複数の構造を発現可能なキノジメタン型分子を合成し、結晶中の分子構造により結晶の色調や発光が劇的に変化することを明らかにしました。

炭素＝炭素 (C=C) 二重結合は通常平面構造を示しますが、大きな置換基を周囲に導入することで折れ曲がり構造やねじれ構造といった複数の構造をとる場合があります。これらの分子構造によって物性（色調や発光特性）が変化することが知られていますが、複数の構造を取り出し評価することは通常困難です。これは、溶液中ではどちらかの状態、あるいは平均化された状態の物性を観測することになるためです。また、分子運動がほとんど起こらない結晶中でも、通常は安定構造のみが観測され、二種類の構造を発現させることに成功した例はごくわずかでした。

研究グループは、C=C 二重結合周りの構造変化が自由に起こるような分子を設計することで、様々な分子構造とそれに基づく物性を取り出すことが可能と考え、柔軟なキノジメタン誘導体を設計、合成しました。その結果、結晶化の溶媒を変えることで、結晶中の分子構造が大きく異なることを見出し、それにより結晶の色調や発光特性が多彩に変化することを明らかにしました。これらの色調変化は構造に由来するため、結晶の色から分子構造を推測することにも繋がると期待されます。

なお、本研究成果は、2023年2月8日（水）公開の Materials Chemistry Frontiers 誌にオンライン掲載されました。



結晶中の分子構造によって結晶の色調や発光特性が劇的に変化

## 【背景】

有機化合物は、炭素、水素、酸素、窒素、あるいは硫黄といった原子で構成され、これらの原子が互いに結合することで有機分子を形成します。この化学結合は、物質を形作る最も基本的な要素であり、有機分子における共有結合に着目するとその長さや結合角は基本的に決まった値を示します。例えば、炭素=炭素 (C=C) 二重結合は平面構造をとることが広く知られています。

一方、大きな置換基が複数置換することで折れ曲がり構造やねじれ構造といった、通常とは異なる構造をとることも報告されています (図 1)。これらの分子構造によって物性 (色調や発光特性) が変化することから、分子スイッチや分子マシンの構築に向けた研究が盛んに行われてきました。しかし、複数の構造を取り出し評価することは通常困難です。これは、溶液中ではどちらかの状態、あるいは平均化された状態の物性を観測することになるためです。また、分子運動がほとんど起こらない結晶中でも、通常は安定構造のみが観測され、二種類の構造を発現させることに成功した例はごくわずかでした。

## 【研究手法】

研究グループは、C=C 二重結合周りの構造変化が自由に起こるような分子を設計することで、二種類以上の分子構造とそれに基づく物性を取り出すことが可能と考え、柔軟なキノジメタン誘導体を設計しました (図 2)。具体的には、中央の骨格に窒素原子を複数導入することで、C=C 二重結合周りの反発を適度に抑えることに加えて、周辺にフェニル基 (Ph) を配置することで、キノジメタン骨格そのもののねじれが誘起されるような分子設計を施しました。

これにより、折れ曲がり構造とねじれ構造間のエネルギー差がほとんどなくなることが理論計算<sup>\*1</sup>によっても予測されたことから、複数の分子構造の発現が期待されます。これらの分子構造に応じて、色調や発光特性が大きく変化すると考えられるため、種々の条件で単結晶を作製し、X線結晶構造解析<sup>\*2</sup>により分子構造の決定とその構造に基づく色調や発光特性を評価することで、分子構造と物性について詳しく調査する狙いです。

## 【研究成果】

末端の置換基 (R) が異なる四種類の化合物を合成したところ、置換基の種類によらず、いずれの場合でもねじれ構造が最安定配座であることがわかりました。これは分子設計の際に行った理論計算の結果とよく一致しています。メチル体 (R = メチル) について、酢酸エチルとヘキサンを用いて再結晶を行うと、濃赤色の板状結晶が得られました。X線結晶構造解析の結果、この結晶中にはねじれ構造の分子のみが存在しており、結晶化に用いた溶媒はまったく含まれていませんでした (図 3)。

一方、酢酸エチルとエタノールから再結晶を行うと、黄色の板状結晶が得られ、結晶中には折れ曲がり構造の分子とエタノールが含まれていることが明らかになりました。これらの結晶の色は、ねじれ構造と折れ曲がり構造の結果であり、紫外光を照射するとそれぞれ赤色と黄色の発光を示します。さらに、結晶化の条件によって取り込まれる溶媒が変化し、これらの二種類の構造に加えて、中間ともいえるねじれ折れ曲がり構造や C=C 二重結合がほぼ平面となる構造を含む複数の結晶が確認されました。

検討の結果、酢酸エチル、エタノール、ヘキサン、クロロホルム、ジクロロメタンの 5 種類の溶媒の組み合わせから、9 種類もの結晶が得られ、C=C 二重結合のねじれ具合によって結晶の色調及び発光色が黄色から赤色へと変化することを明らかにしました。さらに、これらの構造及び色調/発光特性はすりつぶしといった機械的刺激によっても制御可能です (図 4)。

以上のように、結晶中の分子構造に基づく色調／発光特性を結晶化という操作によって取り出すことができます。すなわち、結晶の色によって分子構造そのものを予測することが可能といえます。

### 【今後への期待】

本研究では、結晶化の溶媒を変えることで、結晶中の分子構造が大きく異なることを見出し、それにより結晶の色調や発光特性が多彩に変化することを明らかにしました。多形結晶中でこのような複数の構造と劇的な物性変化が確認された例はなく、本研究によってはじめて実現されました。

これらの色調変化は分子構造に由来するため、結晶の色から分子構造を推測することにも繋がると期待されます。また、結晶の色、取り込まれた溶媒分子、分子構造のパラメータに関するデータを集めることで、多くの溶媒分子に応答可能なセンサー材料としての応用が期待されます。

### 論文情報

論文名	Exceptionally Flexible Quinodimethanes with Multiple Conformations: Polymorph-Dependent Colour Tone and Emission of Crystals (複数の構造をとる極めて柔軟なキノジメタン誘導体：結晶擬多形による結晶の色調／発光変化)
著者名	菅原一真 <sup>1</sup> 、小野利和 <sup>2</sup> 、矢野喜男 <sup>2</sup> 、鈴木孝紀 <sup>1</sup> 、石垣侑祐 <sup>1</sup> ( <sup>1</sup> 北海道大学大学院理学研究院、 <sup>2</sup> 九州大学大学院工学研究院)
雑誌名	<i>Materials Chemistry Frontiers</i> (英国王立化学会誌)
DOI	10.1039/d2qm01199a (オープンアクセス)
公表日	2023年2月8日(水) (オンライン公開)

### お問い合わせ先

北海道大学大学院理学研究院 准教授 石垣侑祐 (いしがきゆうすけ)

T E L 011-706-2701 F A X 011-706-2701 メール yishigaki@sci.hokudai.ac.jp

U R L <https://wwwchem.sci.hokudai.ac.jp/~org1/>

九州大学大学院工学研究院 准教授 小野利和 (おのとしかず)

T E L 092-802-2830 メール tono@mail.cstm.kyushu-u.ac.jp

U R L <https://www.chem.kyushu-u.ac.jp/~yhoshino/>

### 配信元

北海道大学社会共創部広報課 (〒060-0808 札幌市北区北8条西5丁目)

T E L 011-706-2610 F A X 011-706-2092 メール jp-press@general.hokudai.ac.jp

九州大学広報室 (〒819-0395 福岡市西区元岡744)

T E L 092-802-2130 F A X 092-802-2139 メール koho@jimukyushu-u.ac.jp

【参考図】

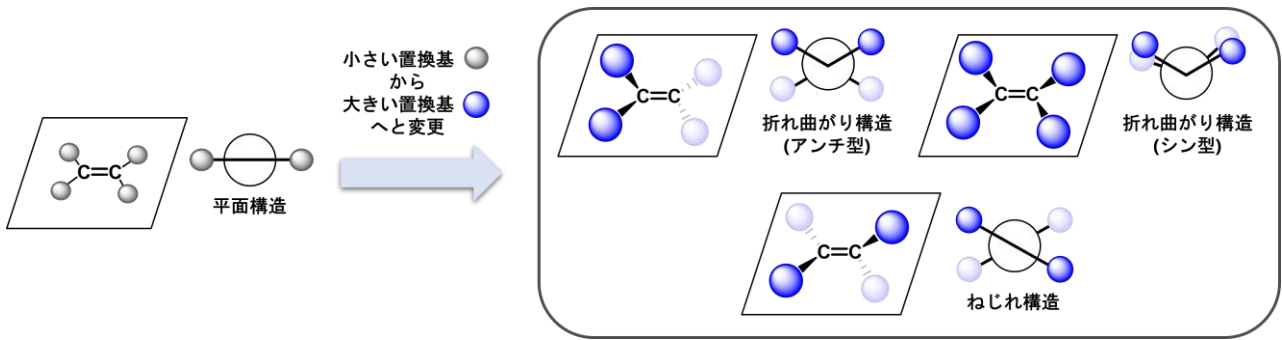


図 1. 炭素=炭素二重結合が関与する立体異性体の種類

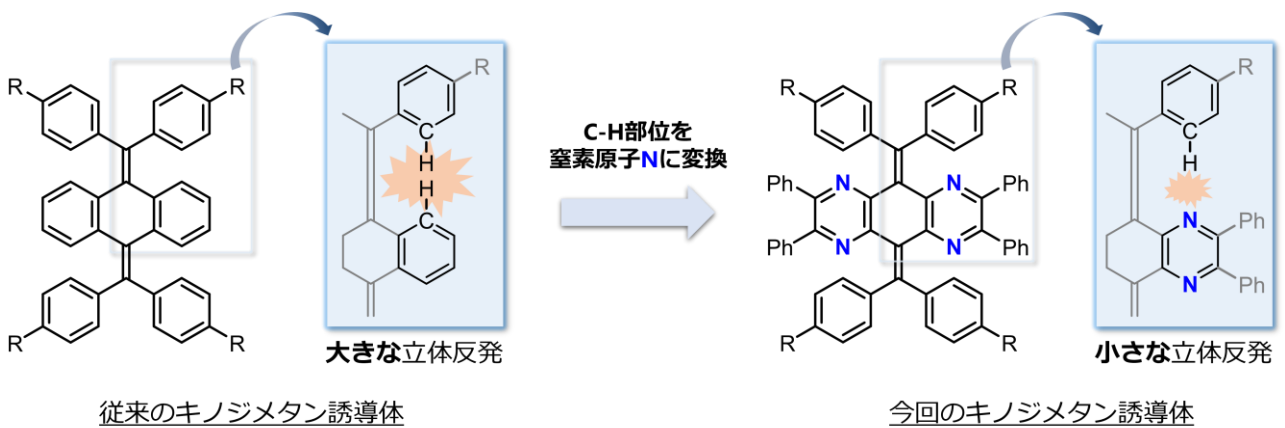
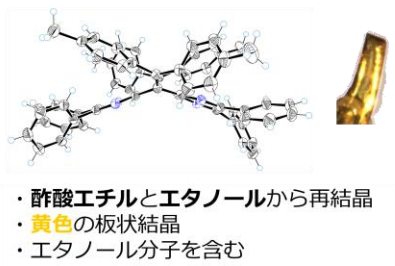
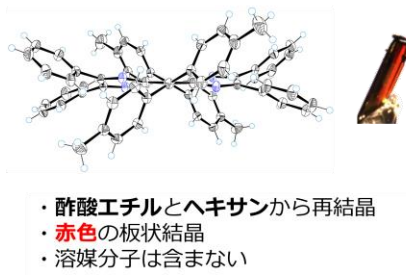


図 2. 本研究で設計した柔軟なキノジメタン型分子

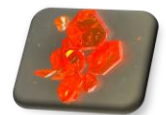
折れ曲がり構造



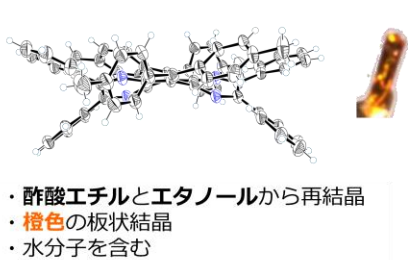
ねじれ構造



その他にこんな結晶も...



平面構造



ねじれ折れ曲がり構造

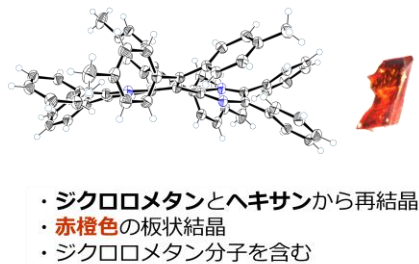


図 3. X線結晶構造解析により明らかになったメチル体の分子構造とその他の単結晶の例

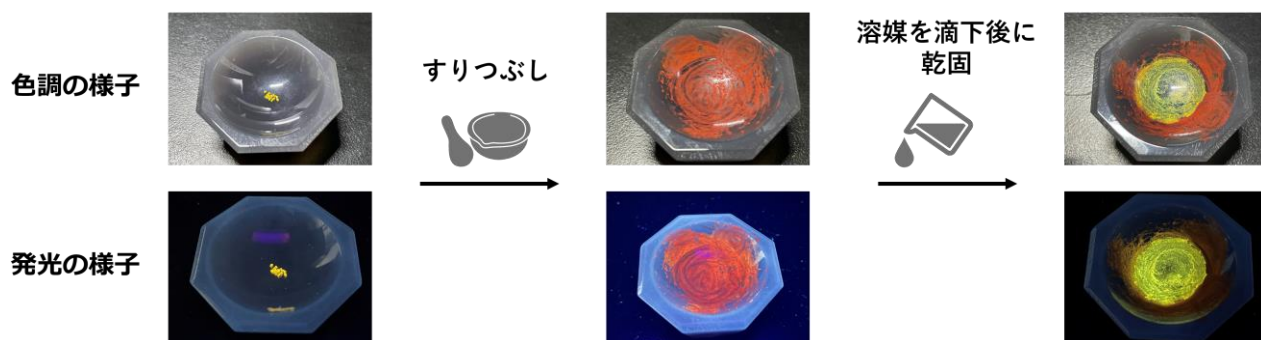


図 4. メカノクロミック挙動：すりつぶしと溶媒滴下／乾固の操作により色調／発光が可逆に変化

### 【用語解説】

\*1 理論計算 … コンピューターを用いて分子の構造を予測したり、反応経路を解析したりする手法のこと。本研究では、密度汎関数 (DFT) 法と呼ばれる手法を用いて、結晶の最適化構造やエネルギーを導いている。この方法は電子密度から計算するものであり、有機化合物に広く用いられている。

\*2 X 線結晶構造解析 … 試料 (単結晶) に X 線を照射し、結晶構造を明らかにする解析法のこと。分子の構造を確認することができ、結合長や結合角といった情報を取得できる。