

研究成果報告書

所属機関

東京大学 大学院理学系研究科

職名

准教授

氏名

山野井 慶徳

研究テーマ

温度変化を力学的パワーに変換する環状芳香族ジシラン結晶

研究報告

1. 研究の背景と目的

芳香族ジシラン化合物はSi-Si σ 結合に基づく柔軟性構造を有し、芳香族置換基と σ - π 共役を形成することで共役系が拡張する。従って、外部刺激で結晶パッキングと物性の連動変化をもたらす結晶多形を創成することができる。この考えに基づき、本研究では環状分子が直鎖状分子よりも分子自由度が高く、微弱な外部刺激（特に温度変化）による結晶相転移を誘起しやすいことに着目し、「温度変化を力学的パワーに変換する環状芳香族ジシラン結晶」について検討する。具体的にはSi-Si σ 結合と連結する環状芳香族ジシランを合成する。続いて、これらの温度変化による結晶相転移とそれに伴う力学的挙動（特に結晶が弾け飛ぶ現象を対象とする）について調査する。

2. 研究成果および考察

環状芳香族ジシラン類を2量体、3量体、4量体と拡張した分子を検討したところ（図1a）、4量体マクロサイクル分子において3種類の結晶多形(α , β , γ)が存在し、そのうち-130 °C付近において α - β 間の結晶相転移を起し、熱膨張を活用した可逆的な結晶ジャンプ現象（サーモサリエント現象）が見られた（図1b, c）。サーモサリエント現象はNaumovらの発表以来、20件ほど知られているが、ひし形環構造の伸縮現象を活用した例は初である。サリエント挙動に関しては、ハイスピードカメラによる目視観察、温度可変粉末X線解析、DSC測定で調査した。単結晶X線構造解析から α 結晶と β 結晶の結晶形は同じで二面角が変化していた。温度変化により、相転移が起こることで分子の異方的伸縮が見られた。これに伴い結晶セルの異方的伸縮が見られ、歪を解消することで開裂等を通して結晶がジャンプすると考えられる。また、 γ 型結晶は拡散型塑性変形を

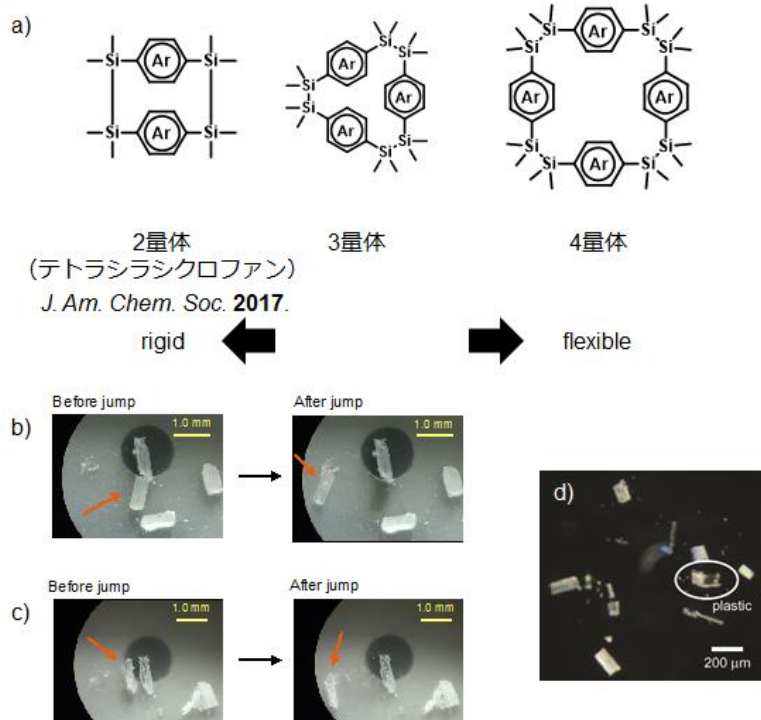


図 1. a) 環状芳香族ジシラン類（2量体、3量体、4量体）の構造。b) 4量体分子の温度低下時におけるサリエント現象 (α 型 \rightarrow β 型)。c) 4量体分子の温度上昇時におけるサリエント現象 (β 型 \rightarrow α 型)。d) 4量体分子の γ 型結晶の拡散型塑性変形。

示すことも確認した (図1d)。これはSi-Si σ 結合とマクロサイクルの両方のしなやかさを十分に利用した合理的な分子設計であり、固体状態でも高い発光特性を示した。

3. 将来展望

① この分子をベースとして、より高い発光効率を目指したドナー・アクセプター型分子の創製、芳香環の個数を大きくして環構造を拡張した分子、2次元環状構造から3次元の球状分子への展開、トリシラン、テトラシランなどスペーサー構造の拡大などを検討する。これらは柔軟性が高い分子と考えられ、外部刺激による構造変化でシグマ-パイ共役の度合いも変化するので、機能性分子として大きな成果が期待できる。

② 環状ジシラン類の内部空孔を活用し、温度変化で分子を遠くに運搬するシステムを構築することも可能である。この現象はシダ植物が胞子を放出する現象に似ている。シダ植物の胞子嚢は乾燥すると縮み、限界に達すると胞子嚢が裂け、内部の胞子を跳ね飛ばすように放出する。このような生体現象を模倣し、この様にSi-Si結合をベースとした機能性分子の創製を通して新しい可能性を開拓する。

4. 研究発表

1. “Luminescent behavior elucidation of disilane-bridged D-A-D triad composed of phenothiazine and thienopyradine”, Nakae, T.; Nishio, M.; Usuki, T.; Ikeya, M.; Nishimoto, C.; Ito, S.; Maeda, H.; Nishihara, H.; Hattori, M.; Jimura, K.; Hayashi, S.; Yamada, T.; **Yamanoi, Y.** * *Angew. Chem. Int. Ed.* submitted.
2. “Dirac point shift of graphene-FET in the presence of ion molecules or surfactants”, Miyachi, M.; Zhu, W.; Nakae, T. **Yamanoi, Y.** * Ikuta, T.; Maehashi, K.; Nishihara, H. * *Chem. Lett.* in press.
3. “Thermosaliency in macrocycle-based soft crystals via anisotropic deformation of disilanyl architecture”, Omoto, K.; Nakae, T.; Nishio, M.; **Yamanoi, Y.** * Kasai, H.; Nishibori, E.; Mashimo, T.; Seki, T.; Ito, H.; Nakamura, K.; Kobayashi, N.; Nishihara, H. * *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 12651–12657.
4. “Selective formation of SHG active and inactive 1,1,2,2-tetramethyl-1-(4-(N,N-dimethylamino)phenyl)-2-(2'-cyanophenyl)disilane crystals under weak external stimuli”, Nishio, M.; Shimada, M.; Omoto, K.; Nakae, T.; Maeda, H.; Miyachi, M.; **Yamanoi, Y.** * Nishibori, E.; Nakayama, N.; Goto, H.; Matsushita, T.; Kondo, T.; Hattori, M.; Jimura, K.; Hayashi, S.; Nishihara, H. * *J. Phys. Chem. C* **2020**, *124*, 17450–17458.
5. “Photoelectric Conversion System Composed of Cytochrome c, Gene-Recombined Photosystem I and Platinum Nanoparticles”, Zhu, W.; Salles, R.; Miyachi, M.; * **Yamanoi, Y.** * Tomo, T.; Takahashi, H.; Nishihara, H. * *Langmuir* **2020**, *36*, 6429–6435.
6. “Effect of Tris(trimethylsilyl)silyl Group on the Fluorescence and Triplet Yields of Oligothiophenes”, Hirata, S.; * Nishio, M.; Uchida, H.; Usuki, T.; Nakae, T.; Miyachi, M.; **Yamanoi, Y.** * Nishihara, H. * *J. Phys. Chem. C* **2020**, *124*, 3277–3286.