

Title	分子のシート状構造形成を利用した動く有機結晶の構築
Sub Title	Construction of active organic crystal with sheet-like structure
Author	三浦, 洋平(Miura, Yohei)
Publisher	慶應義塾大学
Publication year	2018
Jtitle	学事振興資金研究成果実績報告書 (2017.)
JaLC DOI	
Abstract	<p>結晶に熱をかけることで飛び跳ねる現象をThermosalient効果と呼ぶ。このような性質を持つ結晶はこれまでに30例ほどしか報告がない。本研究では申請者が見出した5, 12-ジヒドロ-5, 12-ジアセチルキノキサリノキノキサリン(QQAc)のThermosalient効果について研究を行った。C4H9O基を4つ持つ分子を合成し、結晶の動きを観察したところ180℃付近で結晶が激しくはじけた。C5H11O基, C6H13O基を持つ分子は180℃, 100℃で結晶が湾曲し、結晶によっては勢いよく飛び跳ねた。C8H17O基, C10H21O基を持つ分子では80℃, 60℃で結晶の形が大きく変化し最終的に結晶性が損なわれた。X線結晶構造解析では分子がπ-π相互作用と双極子間相互作用によりシート状構造を形成し、さらにそれがc軸方向に重なった構造を形成していた。結晶の動きがみられた分子についてDSC測定を行ったところ、その動きが見られた温度で吸熱ピークがみられ、結晶の運動が構造転移に由来していることが分かった。高温相での結晶構造解析を試みたが、どの結晶においてもX線結晶構造解析を行える結晶は得られなかった。Thermosalient効果を示す結晶では低温から室温にかけて温度を変化させることで単位格子が異方的に変化することが知られている。そこで、-183℃から室温までの結晶構造を解析しその変化を調べた。C8H17O基を持つ分子以外では-183℃と室温の間でc軸方向に1.9%以上の異方的な拡大がみられた。c軸はシート構造の重なり方向であるため、シート間の距離が離れることで結晶の動きが誘起されたものと考えられる。本研究ではQQAcのThermosalient効果のメカニズムを完全に明らかにすることは出来なかったが、置換基の鎖長により結晶が運動を示す温度と、その運動の挙動を制御することに成功した。このような置換基効果を化学的に調査を行った報告はこれまでになく、新奇な知見を得ることができた。</p> <p>The phenomenon that organic crystal jumps is called thermosalient effect. The research of thermosalient effect has been reported only about 30 examples. I studied thermosalient effect of 5, 12-dihydro-5, 12-diacetylquinoxalinoquinoxaline(QQAc) derivatives. The crystal of QQAc derivative with four butoxy groups burst at 180 degree. The crystals of QQAc with four pentyloxy groups or hexyloxy groups bent and then some of them jumped at 180 and 100 degree, respectively. The crystals of QQAc with octyloxy groups or decyloxy groups changed their shapes at 80 and 60 degree, respectively, and then they lost crystallinity. Their X-ray crystal structural analysis revealed that they have seat-like structure connected by pi-pi interaction and dipole interaction. And the seat-like structure piled up. Endothermic peaks were observed at temperatures at which each crystal moved by DSC measurements. This indicate phase transition induce their crystal action. Temperature dependence unit cell size change was observed by x-ray crystal structure analysis. We succeeded in controlling the temperature and behavior at which the crystal exhibits motion by changing the chain length of the substituent. Such a study has not been reported yet.</p>
Notes	
Genre	Research Paper
URL	https://koara.lib.keio.ac.jp/xoonips/modules/xoonips/detail.php?koara_id=2017000001-20170183

慶應義塾大学学術情報リポジトリ(KOARA)に掲載されているコンテンツの著作権は、それぞれの著作者、学会または出版社/発行者に帰属し、その権利は著作権法によって保護されています。引用にあたっては、著作権法を遵守してご利用ください。

The copyrights of content available on the Keio Associated Repository of Academic resources (KOARA) belong to the respective authors, academic societies, or publishers/issuers, and these rights are protected by the Japanese Copyright Act. When quoting the content, please follow the Japanese copyright act.

研究代表者	所属	理工学部	職名	助教	補助額	1,000（特A）千円
	氏名	三浦 洋平	氏名（英語）	Youhei Miura		
研究課題（日本語）						
分子のシート状構造形成を利用した動く有機結晶の構築						
研究課題（英訳）						
Construction of active organic crystal with sheet-like structure						
1. 研究成果実績の概要						
<p>結晶に熱をかけることで飛び跳ねる現象を Thermosolient 効果と呼ぶ。このような性質を持つ結晶はこれまでに 30 例ほどしか報告がない。本研究では申請者が見出した 5,12-ジヒドロ-5,12-ジアセチルキノキサリノキノキサリン(QQAc)の Thermosolient 効果について研究を行った。</p> <p>C4H9O 基を 4 つ持つ分子を合成し、結晶の動きを観察したところ 180℃付近で結晶が激しくはじけた。C5H11O 基、C6H13O 基を持つ分子は 180℃、100℃で結晶が湾曲し、結晶によっては勢いよく飛び跳ねた。C8H17O 基、C10H21O 基を持つ分子では 80℃、60℃で結晶の形が大きく変化し最終的に結晶性が損なわれた。</p> <p>X 線結晶構造解析では分子が π-π 相互作用と双極子間相互作用によりシート状構造を形成し、さらにそれが c 軸方向に重なった構造を形成していた。</p> <p>結晶の動きがみられた分子について DSC 測定を行ったところ、その動きが見られた温度で吸熱ピークがみられ、結晶の運動が構造転移に由来していることが分かった。高温相での結晶構造解析を試みたが、どの結晶においても X 線結晶構造解析を行える結晶は得られなかった。Thermosolient 効果を示す結晶では低温から室温にかけて温度を変化させることで単位格子が異方的に変化することが知られている。そこで、-183℃から室温までの結晶構造を解析しその変化を調べた。C8H17O 基を持つ分子以外では-183℃と室温の間で c 軸方向に 1.9%以上の異方的な拡大がみられた。c 軸はシート構造の重なり方向であるため、シート間の距離が離れることで結晶の動きが誘起されたものと考えられる。</p> <p>本研究では QQAc の Thermosolient 効果のメカニズムを完全に明らかにすることは出来なかったが、置換基の鎖長により結晶が運動を示す温度と、その運動の挙動を制御することに成功した。このような置換基効果を化学的に調査を行った報告はこれまでになく、新奇な知見を得ることができた。</p>						
2. 研究成果実績の概要（英訳）						
<p>The phenomenon that organic crystal jumps is called thermosolient effect. The research of thermosolient effect has been reported only about 30 examples. I studied thermosolient effect of 5,12-dihydro-5,12-diacetylquinoxalinoquinoxaline(QQAc) derivatives. The crystal of QQAc derivative with four butoxy groups burst at 180 degree. The crystals of QQAc with four pentyloxy groups or hexyloxy groups bent and then some of them jumped at 180 and 100 degree, respectively. The crystals of QQAc with octyloxy groups or decyloxy groups changed their shapes at 80 and 60 degree, respectively, and then they lost crystallinity.</p> <p>Their X-ray crystal structural analysis revealed that they have seat-like structure connected by pi-pi interaction and dipole interaction. And the seat-like structure piled up.</p> <p>Endothermic peaks were observed at temperatures at which each crystal moved by DSC measurements. This indicate phase transition induce their crystal action.</p> <p>Temperature dependence unit cell size change was observed by x-ray crystal structure analysis.</p> <p>We succeeded in controlling the temperature and behavior at which the crystal exhibits motion by changing the chain length of the substituent. Such a study has not been reported yet.</p>						
3. 本研究課題に関する発表						
発表者氏名 (著者・講演者)	発表課題名 (著書名・演題)	発表学術誌名 (著書発行所・講演学会)	学術誌発行年月 (著書発行年月・講演年月)			
三浦洋平, 渡邊純大, 吉岡直樹	ジヒドロキノキサリノキノキサリン誘導体の結晶の運動と鎖長の関係	第 28 回基礎有機化学討論会	2017 年 9 月 9 日			
渡邊純大, 三浦洋平, 吉岡直樹	5,12-ジアセチルジヒドロキノキサリノキノキサリン誘導体におけるアルコキシ基の鎖長変化に伴う熱的挙動の制御	日本化学会第 98 春季年会	2018 年 3 月 21 日			
Youhei miura, Naoki Yoshioka	5,12-Diacetyl-5,12-dihydroquinoxalino[2,3-b]quinoxalines; Their Solid State Fluorescence, AIE Properties, and Orbital Switching by Substituent Effect	Chemistry – An Asian Journal	投稿中			