

整理番号	2023-J-023	報告者氏名	桶谷龍成
------	------------	-------	------

研究課題名

超高压下における π 共役系分子のトポケミカル重合

<代表研究者>	機関名：大阪大学大学院基礎工学研究科	職名：助教	氏名：桶谷龍成
<共同研究者>	機関名：	職名：	氏名：
	機関名：	職名：	氏名：
	機関名：	職名：	氏名：
	機関名：	職名：	氏名：

<研究内容・成果等の要約>

「結晶化」は分子が高密度に秩序立った構造を持つ方法だが、その構造や分子間の隙間を調整するのは難しい。特に、 π 共役系化合物は相互作用の影響でヘリンボーン型の配置を与えやすいなど、分子間相互作用に依存した集積構造が得られる。しかし、これらの化合物に圧力を加えると、異なる密度の分子配置が得られ、物性も変化する。例えば、ペンタセンの結晶に圧力をかけると分子軌道の重なりが増大し、光電流が増大することが報告されている。このように、圧力印加時の構造は常圧では成しえない物性を発現する可能性を秘めている。本研究では、 π 共役系化合物の単結晶をダイヤモンドアンビルセル (DAC) で圧力をかけ、トポケミカル反応を行い、圧力下の高密度の構造を固定し、圧力を解放した後もその構造を維持することを狙った。

研究目的を達成するためのモデル化合物として、 π 共役系骨格にトポケミカル反応性部位を導入した化合物を設計した。具体的にはフェナセン骨格としてフェナントレンおよびクリセン、反応性部位としてアントラセンを2個導入したフェナセン誘導体2種類の合成を行った。これを昇華により結晶化したところ、良質な黄色結晶として精製することができた。得られた単結晶を用いてX線構造解析を行ったところ、いずれも中心のフェナセン骨格が積層した構造を与えていた。また反応性部位として導入したアントラセンは分子間で隣接していたものの、反応点となる9,10位の炭素間距離はそれぞれ3.8-3.9 Å、5.7-5.9 Åとなっており、常圧の結晶構造ではトポケミカル反応が進行する条件は満たさなかった。実際に、この単結晶に紫外光照射を行ったところ、光照射前後の結晶構造に変化はなかった。

次いで、これらをDACに封じて加圧した。圧力媒体にはメタノール/エタノールの混合溶媒を用い、圧力はルビー蛍光法により行った。常圧では黄色の結晶が6 GPaまで加圧すると徐々に赤色に変化していき、6.7 GPaにおいて外形変化を伴う構造転移を起こすことが明らかとなった。結晶中の構造変化は顕微ラマンスペクトル測定により追跡した。全体的なピーク強度は加圧に伴い減少しており、6.1 GPa時点でほとんどピークは観察されなくなった。また5.1 GPaまで確認された1200 cm^{-1} 以上の波数領域のピークは加圧に伴い徐々に高波数側にシフトしている。理論計算によりアントラセンと中心のクリセン骨格との角度を0から90°まで変化させたときのスペクトル変化を見積もったところ、この変化はアントラセンがクリセンに対して徐々に直交する向きに構造変化していることを示唆している。また加圧に伴い、発光スペクトルが長波長シフトすることが顕微蛍光スペクトル測定から確認された。

<研究発表（口頭、ポスター、誌上別）>

【学会発表・ポスター】

アントラセニル基をもつフェナセン誘導体の合成と高圧下でのトポケミカル重合の検討
新堀魁星、桶谷龍成、五月女光、加賀山朋子、中本有紀、久木一朗
第13回CSJ化学フェスタ 2023、2023年10月

【学会発表・ポスター】

ブタジンを側鎖にもつクリセン誘導体の合成と結晶構造および蛍光挙動
神山凌弥、桶谷龍成、久木一朗
第31回有機結晶シンポジウム、2023年11月

【学会発表・ポスター】

アントラセニル基をもつフェナセン誘導体の結晶構造と圧力印加時の構造変化
新堀魁星、桶谷龍成、五月女光、加賀山朋子、中本有紀、久木一朗
第31回有機結晶シンポジウム、2023年11月

【学会発表・ポスター】

Synthesis of phenacene derivatives containing anthracenyl groups and their photoluminescence properties under high pressure
新堀魁星、桶谷龍成、五月女光、加賀山朋子、中本有紀、久木一朗
Japan-Taiwan Bilateral Workshop on Nano-Science 2024、2024年12月

1. 背景と目的

再結晶は分子を高密度に集積させる一般的な手法であるが、その結晶構造は分子の熱力学的性質に依存している。例えば、剛直な π 共役系化合物の場合、 CH/π や π/π 相互作用が支配的に働くためヘリンボーン型のパッキング構造が生じやすい。また分子間距離は原子のファンデルワールス半径に起因する制限があり、結晶化以上に分子を高密度に集積する方法はない。

一方で、 π 共役系化合物の圧力印加時の構造は、常圧では成しえない密な分子間空隙を実現し、分子間相互作用が大きくなり物性が変化する。例えば、テトラセンやペンタセンの単結晶に圧力を印加すると、分子間の軌道の重なりが大きくなり、光電流が圧力に比例して増加することが報告されている。ピエゾクロミズムを示す化合物では、圧力の上昇に従って、結晶中の凝集構造がJ型からH型、ダイマー型へと変化する。この結果、分子間距離が近くなり、発光スペクトルが大きくレッドシフトする。(図1)。このように有機分子性結晶に対し圧力を印加すると、分子間空隙が小さくなった構造が得られ、常圧とは異なる物性が引き出される。しかし、一般的に弾性変形の範囲では結晶構造の収縮は圧力に対して可逆的である。結晶中の分子間空隙は圧力に応じて変化するものの、常圧に戻すと元の構造に戻ってしまう。そのため、圧力印加時の構造を維持することは難しく、その集積構造に由来する物性も失われる。

本研究では、アントラセンをトポケミカル反応部位として導入したフェナセン誘導体を合成し、光物性、常圧における結晶構造、紫外光照射前後の結晶構造変化を評価した。さらにこの結晶を用いてダイヤモンドアンビルセル(DAC)中におけるラマンスペクトル測定および蛍光スペクトル測定を行った。フェナセン誘導体はアセン誘導体と同様有機エレクトロニクス材料として有望視されている。中でもクリセンは、理論計算により圧力に応じてp型とn型半導体特性が切り替わると報告されており、集積構造と物性の関係が興味深い。

2. 実験方法と結果、考察

ブロモベンゼンと無水フタル酸を出発原料として、4段階の合成によりボロン酸エステルを有するアントラセン誘導体を合成した。これをジブロモフェナントレンまたはジブロモクリセンとの鈴木宮浦カップリングによりフェナセン誘導体**1,2**の合成を試みた(図2)。NMRより、**1,2**の生成は確認できたものの、粗生成物は溶解性が悪く、精製が困難であった。**1**については粗生成物を溶液からの再結晶により結晶化を試みたが、良質な結晶を調製することができなかった(表1)。

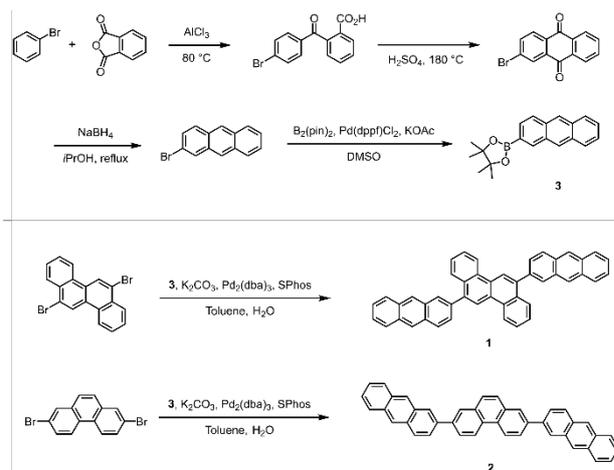


図2. アントラセンを導入したフェナセン誘導体の合成

そこで、昇華によって精製を試みたところ、**1,2**のいずれの場合も黄色の結晶性固体が得られた。**1**については真空化 330°C 、**2**については 450°C で加熱することにより、良質な結晶を得ることができた(図3)。

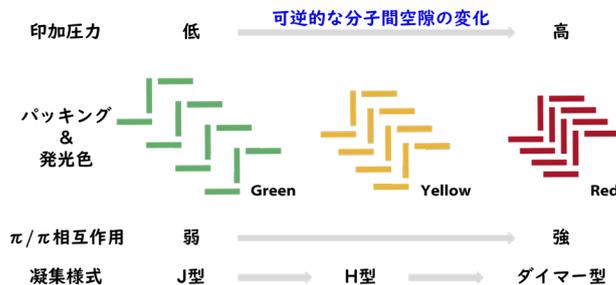


図1. 圧力印加時の分子のパッキング構造と分子間相互作用、および凝集構造。ピエゾクロミズムを示す化合物が圧力に応じて密なパッキング構造を変化させる。分子間空隙が小さくなった結果、分子間相互作用が大きくなり発光色が変化する。

表1. **1**の再結晶条件の検討

Entry	Solvent	Method
1	CHCl_3	Slow evaporation
2	$\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Hexane}$	Slow evaporation
3	Benzene	Slow evaporation
4	$\text{EtOAc}/\text{Hexane}$	Slow evaporation
5	$\text{CHCl}_3/\text{Hexane}$	Slow evaporation
6	Toluene/Heptane	Vapor diffusion
7	Toluene/Hexane	Vapor diffusion
8	$\text{EtOAc}/\text{Hexane}$	Vapor diffusion
9	$\text{EtOAc}/\text{Cyclohexane}$	Vapor diffusion
10	Toluene/Cyclohexane	Vapor diffusion
11	$\text{CHCl}_3/\text{Pentane}$	Vapor diffusion
12	1,1,2,2-Tetrachloroethane/Pentane	Vapor diffusion
13	1,1,2,2-Tetrachloroethane/Hexane	Vapor diffusion
14	1,1,2,2-Tetrachloroethane/MeCN	Slow evaporation
15	1,1,2,2-Tetrachloroethane/Hexane	Slow evaporation
16	1,1,2,2-Tetrachloroethane/MeCN	Vapor diffusion

単結晶 X 線構造解析を行ったところ、アントラセン骨格同士が隣接した結晶構造が確認された。1 の結晶構造は空間群 $P-1$ であり、単位胞中に、アントラセニル基がクリセン骨格に対して 45.3° 傾いた分子と、ほぼ垂直に傾いた分子の 2 分子が含まれていた (図 4a)。クリセン骨格間の π/π 相互作用により、a 軸方向に 11° ずつねじれながら積層構造が確認された。また隣接するクリセン骨格同士の距離はおよそ 3.112 \AA であった。トポケミカル反応部位として導入したアントラセニル基は隣接する分子間で平行には配列せず、一方が他方の面に対して 52.5° 傾いて配列していた。一般に、結晶中におけるトポケミカル反応は反応点間の距離が 4 \AA 未満ないと進行しない。アントラセンの光二量化は 9,10 位の炭素間で結合が生成する。今回の結晶の場合、隣接したアントラセン間における 9,10 位の炭素の距離はそれぞれ 3.835 \AA 、 5.848 \AA であり、一方の原子間距離が 4 \AA より大きい。

2 の結晶構造は空間群 Pc であり、単位胞中にフェナントレン誘導体が 2 分子存在していた (図 4b)。分子のコンホメーションに注目すると、一方のアントラセンがフェナントレンとほぼ同一平面上に存在することに對し、もう一方のアントラセンは中心のフェナントレンに對し垂直にねじれた構造となっていた。分子の長軸方向は c 軸方向に沿っており、これが b 軸方向に積層していた。積層している分子間ではアントラセン同士、およびフェナントレン同士に CH/π 相互作用が確認され、ヘリンボーン型のパッキング構造を取っていた。また、トポケミカル反応部位として導入した隣接するアントラセニル基はの 9,10 位の炭素間距離はそれぞれ 3.88 \AA 、 5.75 \AA であった。

結晶に紫外光照射すると発光することが確認されたため、これらの溶液中における紫外可視吸収スペクトルおよび、結晶の拡散反射スペクトルと発光スペクトルを測定した。1 は THF 溶液中で 258 nm に極大をもつ吸収スペクトルを示し、 430 nm に極大をもつ発光スペクトルを示した。TD-DFT 計算 (CAM-B3LYP/6-31G(d,p)) による理論値ともよく一致しており、真空中における単一分子の挙動が観察されたと考えられる。結晶状態における発光スペクトルは 482 nm と 516 nm に 2 つの発光帯が確認された。発光量子収率は 17% であった。2 においても 1 と同様の吸収発光スペクトルを示していたが、 550 nm 付近の発光強度が 1 よりも強く観測された。このことは紫外線照射時の結晶の発光色に現れており、1 の結晶が水色に発光することに対し、2 の結晶では青みの発光色が観察された。

常圧における反応性を確認するため、結晶に紫外光を照射し、その前後の結晶構造を比較した。光源は超高圧水銀灯を用いて、バンドパスフィルターにより $275\text{--}375 \text{ nm}$ の波長の光を照射した。1 は紫外光照射前に単結晶 X 線構造解析を行い、同じ結晶に紫外光を 12 時間照射した。その後、ただちに X 線構造解析を行ったが、紫外光照射前後の結晶構造を比較したところ、分子構造に変化は確認されなかった (図 6)。このことは常圧における結晶構造で確認した通り、反応点同士の距離が離れておりトポケミカル反応が進行しないことと一致する。また 2 は粉末試料を用いて実験を行った。1 と同様に紫外光を 12 時間照射し、照射前後の粉末 X 線回折パターンを比較した (図 7)。こちらも回折パターンは同一であり、反応点同士の距離から予想される反応性と一致している。

次いで、DAC を用いて 1 の単結晶への加圧とそれに伴うラマンスペクトル変化を追跡した。DAC はシンテ

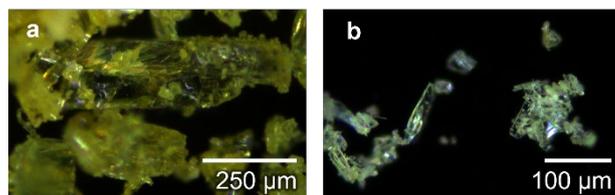


図3. 昇華によって得られた結晶の顕微鏡写真。(a)1および(b)2。

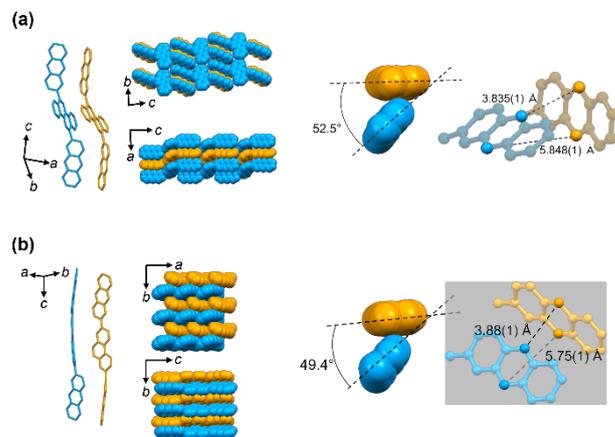


図4. 結晶構造および、隣接するアントラセン間の角度と原子間距離。

(a) 化合物1 (b) 化合物2。

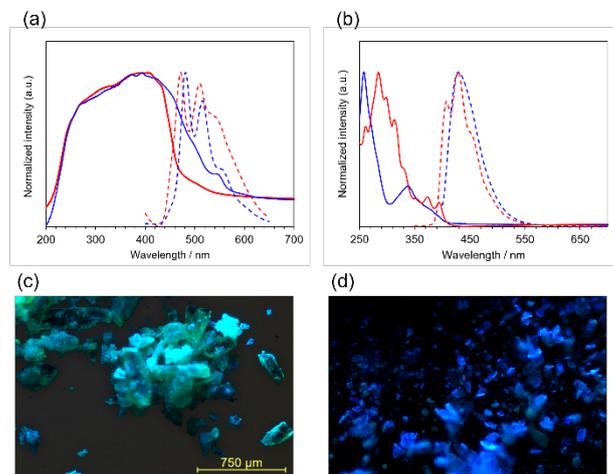


図5. (a) 1 と 2 の結晶状態における吸収スペクトルと発光スペクトル。それぞれ青色は1、赤色は2のスペクトルを示す。(b) THF 中における吸収スペクトルおよび発光スペクトル。(c)(d)1 および2の蛍光顕微鏡写真。

ック製のメリルバセットセルを用いた。圧力媒体はメタノールとエタノールの4:1混合溶媒を用い、250 μm 角の単結晶とともにルビー粉末を DAC 中に封じた。圧力はルビー蛍光法により決定した。図8に加圧時の結晶の外形とラマンスペクトルを示した。結晶の外形は6 GPa 程度まで大きな変化は確認されなかったが、6.7 GPa 時点で結晶の外形が変化し、結晶が伸長する様子が確認できた。また結晶の色は薄い黄色から徐々に赤みを帯びる様子が確認された。

ラマンスペクトルは常圧において 400 cm^{-1} 未満と 1200 cm^{-1} 以上の波数領域において吸収ピークが観測された。このスペクトルは理論計算 (B3LYP/6-31G(d)) による振動スペクトルとよく一致していた。全体的なピーク強度は加圧に伴い減少しており、6.1 GPa 時点ではほとんどピークは観察されなくなった。このことは加圧によって構造転移が起きていることを示唆している。一方、5.1 GPa まで確認された 1200 cm^{-1} 以上の波数領域のピークは加圧に伴い徐々に高波数側にシフトしている。理論計算からこの変化はクリセンとアントラセンの成す角の変化に由来することが示唆されている。具体的には、クリセンとアントラセンの成す角が 90° に近づくにつれ、ピークが高波数側にシフトする。

最後に、加圧時の蛍光スペクトル変化を追跡した。1 の結晶は常圧では、512 nm に極大をもつ発光スペクトルを示すが、これを加圧すると、極大波長が徐々に長波長側にシフトし、4.3 GPa では 592 nm となった。また発光強度も加圧に伴い減少した (図9a)。これは結晶中における分子間距離の収縮に伴い、無輻射失活が優先しやすい環境に変化したことが原因と考えられる。2 の結晶では加圧に伴い発光極大の長波長シフトと発光強度の増大が観測された。2 の結晶は、常圧では 458 nm に極大をもつ発光スペクトルを示す。加圧に伴い、極大波長が長波長シフトし、3.5 GPa では 589 nm となった。1 と同様、分子間距離の収縮に伴い、励起状態と基底状態間のエネルギーギャップが小さくなったためと考えられる。一方、発光強度は 1.4 GPa まで加圧することにより増大した。加圧による発光強度の増大は、電荷移動錯体などでは知られているものの、単純な炭化水素の結晶では珍しい挙動である。電荷移動錯体では、分子間距離の収縮によって電荷移動が起こりやすくなることで、量子収率が向上し、発光強度が増大すると考えられている。一方で、単純な炭化水素ではその要因は明確ではない。

今後、2 の結晶について放射光を用いた X 線回折および、ラマン分光測定によって構造変化を追跡し、発光特性の変化について理解を進める。また、現時点では結晶中のトポケミカル重合の進行は確認できておらず、アントラセン以外の反応性部位を導入したフェナセン誘導体の合成を進め、高圧構造の固定化に向けた検討を進める。

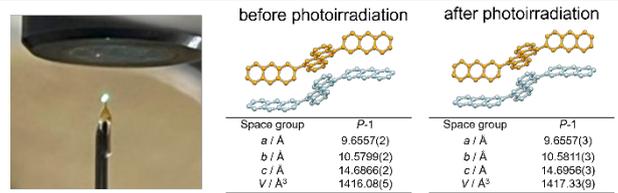


図6. 1の単結晶への紫外光照射前後の結晶構造と構造学パラメータ。

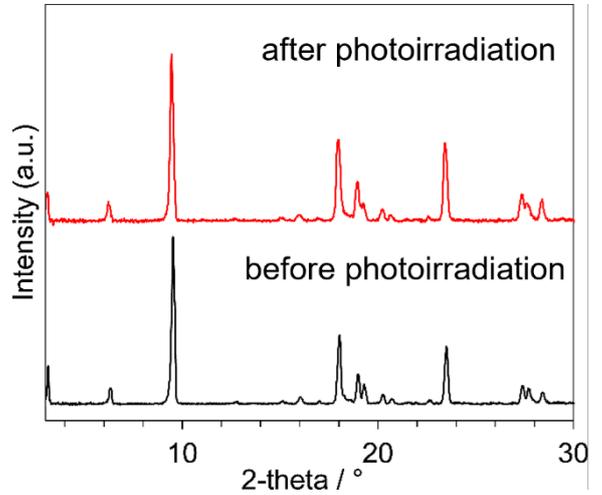


図7. 2の結晶への紫外線照射前後の粉末X線回折パターン

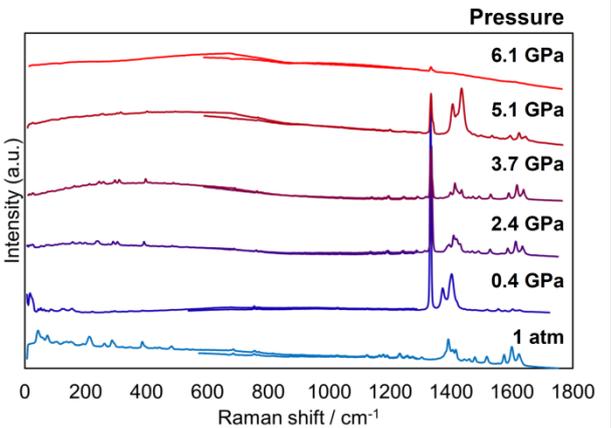
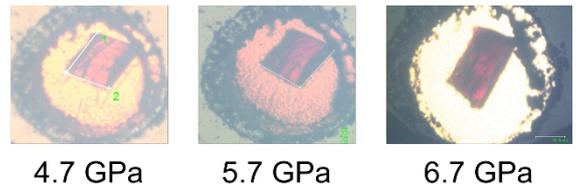


図8. DAC を用いた1の単結晶への加圧とそれに伴うラマンスペクトルの変化。1350 cm^{-1} 付近のピークはダイヤモンド構造に由来する。

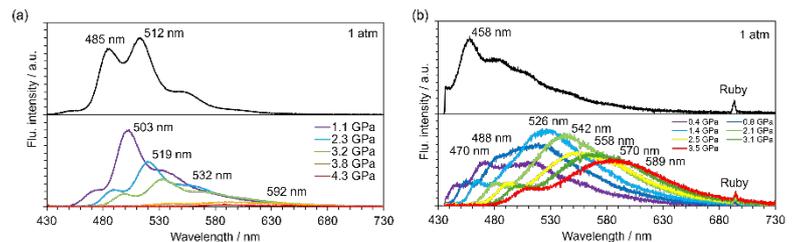


図9. (a) 1 および (b) 2 の単結晶への加圧に伴う、発光スペクトルと極大発光波長。