

超高压下における π 共役系分子の集積構造の固定化と機能探索

Fixation of packing structures of π -conjugated molecules under ultrahigh pressure

大阪大学大学院基礎工学研究科物質創成専攻 助教 桶谷龍成

Division of Chemistry, Graduate School of Engineering Science, Osaka University, Ryusei Oketani

要旨

π 共役分子の結晶に圧力を印加すると、結晶構造の収縮に伴う軌道間の相互作用の増大から、電気化学特性や光物性に変化が現れる。しかしながら、弾性的な構造変化の範囲では、圧力印加時の物性は圧力の開放とともに元に戻る。そこで、本研究は超高压条件で得られる結晶構造をトポケミカル反応によって固定化し、結晶化では到達できない密度をもつ構造体を実現することを目的とした。まずフェナセン骨格を基盤としてアントラセンをトポケミカル反応部位とした誘導体を設計し合成検討および、結晶化を行った。常圧における単結晶 X 線構造解析によりアントラセン部位が隣接した結晶構造を与えるものの、トポケミカル反応に十分な原子間距離を満たしていなかった。実際に、常圧における光照射前後の結晶構造を比較すると同一の結晶構造を維持していることが明らかとなった。一方で、この結晶にダイヤモンドアンビルセルを用いて圧力を印加すると 6.7 GPa において結晶の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。

1. 緒言

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。[1] 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

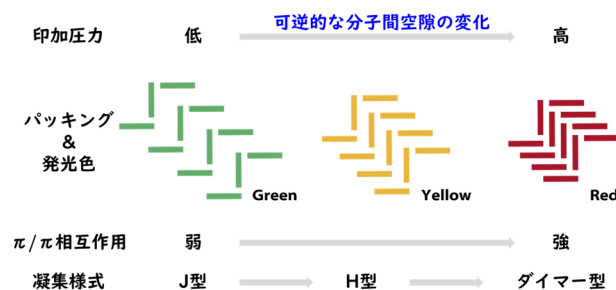


図 1. 圧力印加時の分子のパッキング構造と分子間相互作用、および凝集構造。piezochromismを示す化合物が圧力に応じて密にパッキング構造を変化させる。分子間空隙が小さくなった結果、分子間相互作用が大きくなり発光色が変わる。

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)。[2] 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。[3]

2. 実験方法と結果

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

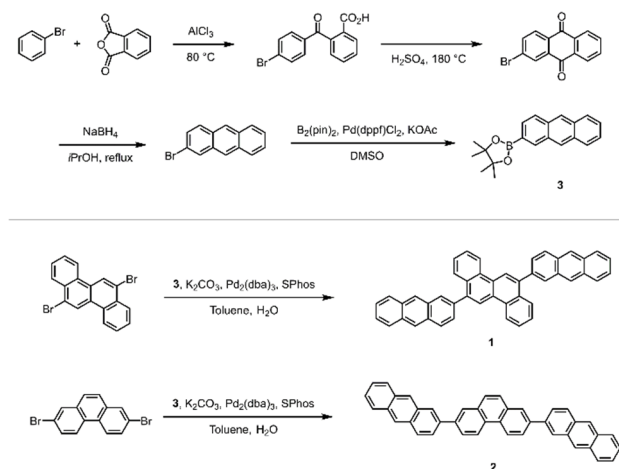


図2. アントラセンを導入したフェナセン誘導体の合成
ナセン誘導体 **1, 2** の合成を試みた (図2)。NMR

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)。

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

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

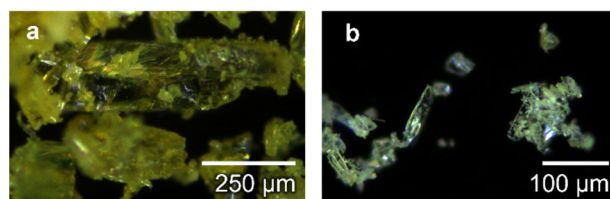


図3. 昇華によって得られた結晶の顕微鏡写真(a) 化合物 **1** (b) 化合物 **2**。

ることができた (図 3)。

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 4 a)。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 4 b)。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対し、もう一方のアントラセンは中心のフェナントレンに対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。

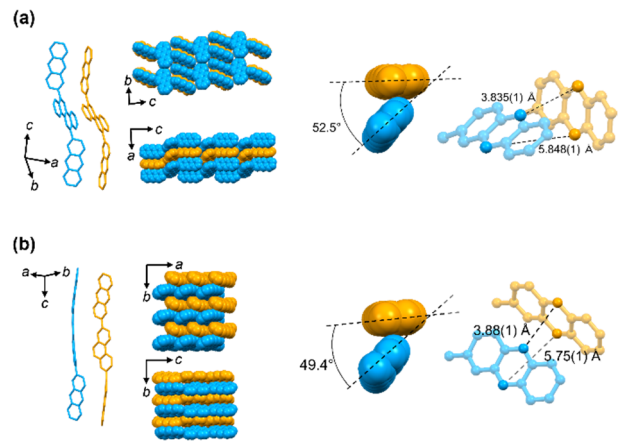


図 4. 結晶構造および、隣接するアントラセン間の角度と原子間距離。(a) 化合物 1 (b) 化合物 2。

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 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

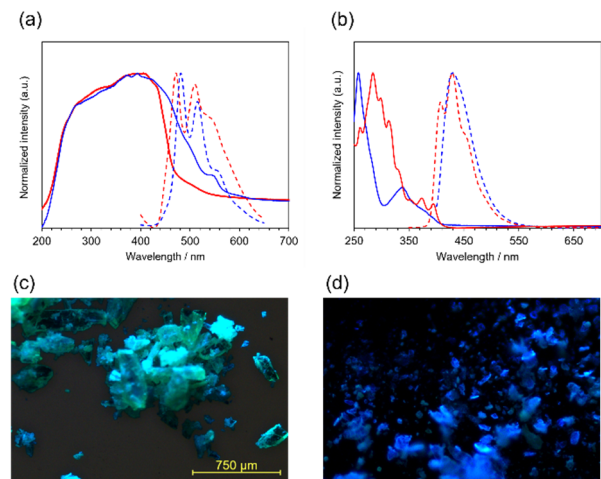


図 5. (a) 1 と 2 の結晶状態における吸収スペクトルと発光スペクトル。それぞれ青色は 1、赤色は 2 のスペクトルを示す。(b) THF 中における吸収スペクトルおよび発光スペクトル。(c)(d) 1 および 2 の蛍光顕微鏡写真。

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。光源は超高压水銀灯光を用いて、バンドパスフィルターにより 275–375 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。

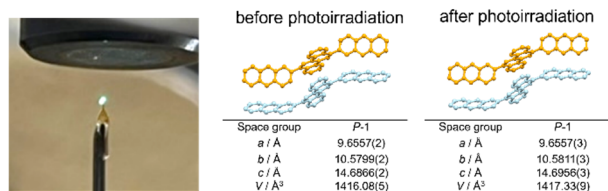


図 6. **1** の単結晶への紫外光照射前後の結晶構造と構造学パラメータ。

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。

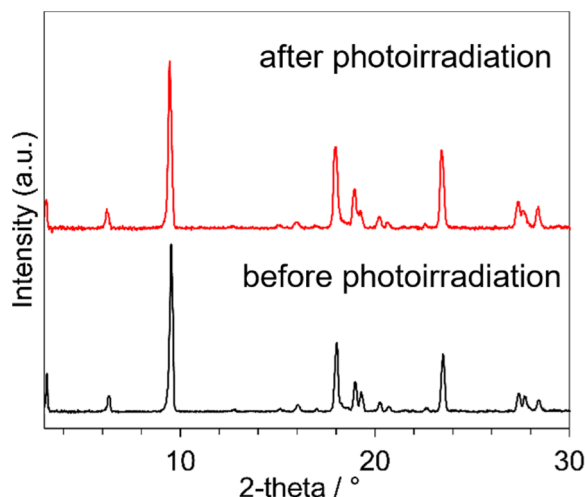


図 7. **2** の結晶への紫外線照射前後の粉末 X 線回折パターン

最後に 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

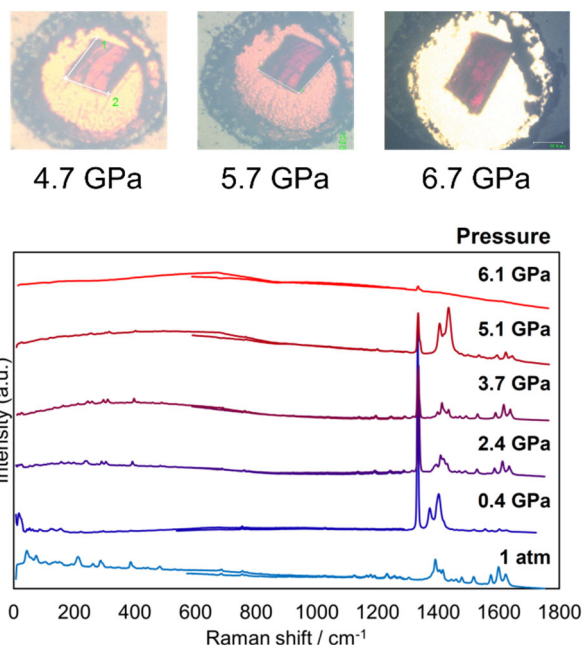


図 8. DAC を用いた **1** の単結晶への加圧とそれに伴うラマンスペクトルの変化。1350 cm⁻¹ 付近のピークはダイヤモンド構造に由来する。

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。現在、構造変化の詳細を明らかにするため、加圧時の単結晶 X 線構造解析による分析を進めている。

3. まとめ

超高压下におけるトポケミカル反応によって集積構造を固定化することを目的として、アントラセニル基を有するフェナセン誘導体を設計、合成した。粗生成物は難溶性であったため溶液からの結晶化は困難であったが、昇華によって精製と結晶化することができた。得られた結晶の構造解析から、アントラセン骨格が隣接した結晶構造が確認された。反応点間が離れていたため、常圧下での光照射ではトポケミカル反応は進行しないことが確認された。DAC を

用いた加圧では、6.7 GPa において結晶の外形変化を伴う構造転移が起きていることが示唆された。加圧時の構造解析には至らなかったものの、ラマン分光測定によって構造変化が起きていることを示唆する結果を得た。今後は加圧下における光照射実験を行い、X 線構造解析による詳細な分析を実施する。

謝辞

本研究は大阪大学大学院基礎工学研究科物質創成専攻の久木一朗教授のグループで新堀魁星氏との共同研究により行われました。ダイヤモンドアンビルセルの取扱いに当たり、同研究科の加賀山朋子准教授、中本有紀准教授にご指導いただきました。顕微ラマン分光測定にあたり同研究科の五月女光助教にご協力いただきました。ここに感謝いたします。最後に、本研究を援助していただいた公益財団法人京都技術科学センターに深く感謝いたします。

参考文献

- [1] Zhenlin Rang; Anders Haraldsson; Dong M. Kim; P. Paul Ruden; Marshall I. Nathan; Reid J. Chesterfield; C. Daniel Frisbie, *Appl. Phys. Lett.* **2001**, *79*, 2731.
- [2] Yujie Dong, Bin Xu, Jibo Zhang, Xiao Tan, Lijuan Wang, Jinlong Chen, Hongguang Lv, Shanpeng Wen, Bao Li, Ling Ye, Bo Zou, Wenjing Tian, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2012**, *51*, 10782.
- [3] Thao P. Nguyen, Ji Hoon Shim, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, *18*, 13888.

研究成果発表

- 1) 新堀魁星、桶谷龍成、久木一朗「アントラセニル基をもつフェナントレン誘導体の合成と光物性」2023 年 3 月 24 日、日本化学会第 103 春季年会 P2-3vn-17