

公益財団法人矢崎科学技術振興記念財団
理事長 殿

研究助成期間終了にあたり、下記の通り成果を報告します。

2025 年 4 月 30 日

氏名 桶谷 龍成

所属 大阪大学大学院基礎工学研究科

職位 助教

1. 申請研究の題目

トポケミカル反応を利用した有機半導体の高密度集積構造の固定化

2. 研究の目的

分子を高密度に集積させる一般的な手法である「結晶化」では秩序構造が分子の熱力学的性質に依存しており、分子間空隙や結晶構造を意のままに操ることは難しい。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。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。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、常圧で起こりえない物性を引き出すことが可能となる。

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する。トポケミカル反応とは、結晶構造の基本骨格を保ちつつ一部の結合が生成もしくは解離するものを指す。有機分子性結晶では、スチルベンのような二重結合をもつ分子で報告されてきた。立体的な相対配置の制約はあるものの、結晶構造中の分子配列を保存しつつ新しい結合が生成する。本研究はこれを集積構造の固定化方法として利用することを目指す。すなわち、超高压下で圧縮された結晶構造をトポケミカル反応によって固定化し、常圧においてもその結合を維持できれば、超高压下の集積構造をもつ材料を実現できる。

3. 研究の内容

分子配列の制御された π 共役系化合物の結晶を用いて、ダイヤモンドアンビルセル (DAC) 内の超高压化にてトポケミカル反応を行う(図 1)。DAC は、2 つのダイヤモンドとガスケットを用いて試料を封じることにより、GPa オーダーの圧力を容易に発生させることができる器具である。DAC を用いて結晶に圧力を印加すると、分子間距離が収縮した構造が観測できる。この状態で分子間のトポケミカル反応を行うことにより、集積構造を固定化することができる。さらに常圧に戻した場合でもこ

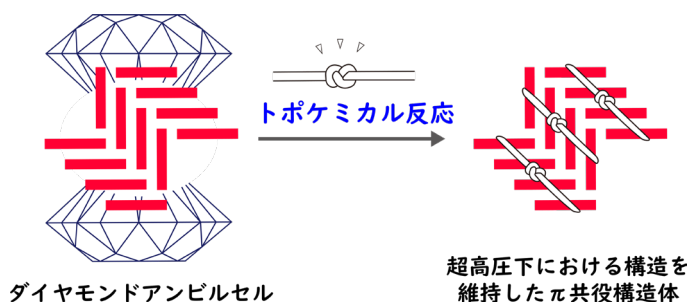


図 1. 集積構造の固定化。DAC に封じた π 共役系化合物の単結晶を用いて、超高压下でのトポケミカル反応によりパッキング構造を固定化する。

さらに常圧に戻した場合でもこ

の結合を維持することができれば、超高压下で密にパッキングした π 共役系化合物を、常圧においても実現することが可能となる。具体的には、トポケミカル反応の反応性部位としてアントラセン骨格を導入したフェナセン誘導体を設計し、合成を行った(図 2)。結晶中において置換基同士が近接した場合、光照射による環化反応が進行することをねらった分子設計である。

4. 研究の成果と結論、今後の課題

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。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。

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。このことは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を示唆している。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。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 3 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

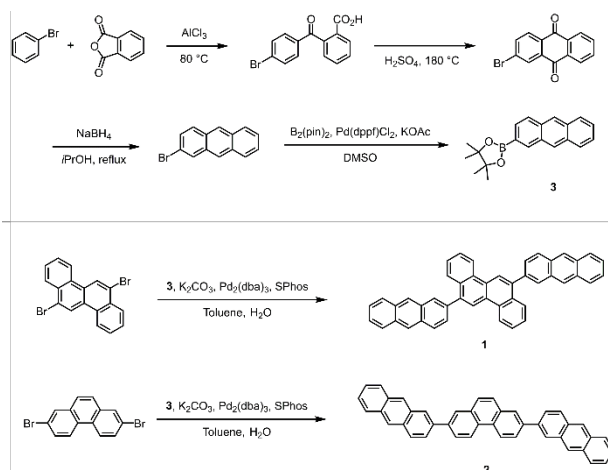


図 2. 本研究で設計した分子構造とその合成。

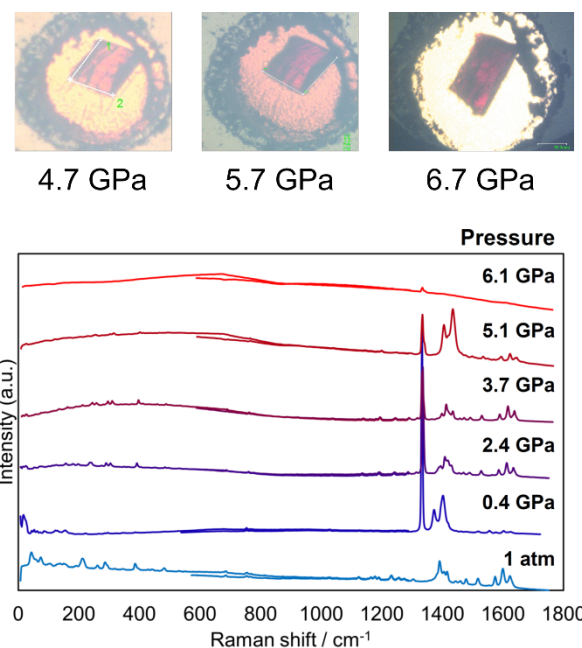


図 3. DAC を用いた 1 の単結晶への加圧とそれに伴うラマンスペクトルの変化。1350 cm^{-1} 付近のピークはダイヤモンド構造に由来する。

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。

今後、1と2の結晶について放射光を用いたX線回折測定によって構造変化を詳細に追跡し、トポケミカル重合が進行しなかった構造的な原因を探る。また、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。

5. 成果の価値

5-1. 学術的価値

現時点では検証できていないものの、本研究のコンセプトを実証できれば、あらゆる π 共役系化合物への適用が可能となる。手法の適用に必要な置換基は π 共役化合物の周辺基として導入される。周辺基の導入は汎用的な有機合成反応を利用するため、中心骨格の構造的な制限がない。すなわち、これまでに報告された分子も含めて、あらゆる化合物への適用が可能である。このことは、機能を期待されつつも分子配列が制御できなかった化合物をリノベーションすることが可能となる。

5-2. 社会的価値

超高圧環境において発現する機能を常圧下で実現する材料の創成に社会的な波及効果が期待できる。材料の歴史を見返すと、無機化合物由来の材料は耐久性が高く、安定した機能を発揮するため、非常に幅広い分野で基盤材料となっている。一方で、有機化合物は共有結合を基本としており、弱い相互作用で集合したものが多く耐久性に劣る。しかし、多様な結合様式によって多彩な機能を発現し、集積構造次第で非常に複雑な機能を成すことができる。

6. 研究成果

・「研究論文(原著)」

Ryusei Oketani, Kaisei Niibori, Ichiro Hisaki *et al.* 投稿準備中

・「国際会議発表」

Kaisei Niibori, Ryusei Oketani, Hikaru Sotome, Tomoko Kagayama, Yuki Nakamoto, Ichiro Hisaki

‘Synthesis of Phenacene derivatives containing anthracenyl groups and their photoluminescence properties under high pressure’

Japan-Taiwan Bilateral Workshop on Nano-Science 2024