

# 令和5年度 未来研究ラボシステム 研究成果報告書

研究種目：個人研究 研究期間：令和5年10月～令和6年9月（予定）

研究課題名：超高压下による重合反応を利用した分子性結晶の集積構造の固定化

ラボ長

所属：大学院基礎工学研究科物質創成専攻

氏名：桶谷龍成

## 研究成果：

本研究は  $\pi$  共役系化合物の分子性結晶を用いた超高压条件下でのトポケミカル反応により、分子間空隙を極限まで小さくした集積構造を固定化することを目指すものである。分子性結晶はその柔軟性から圧力によって分子間空隙が可逆的に変化する。超高压における密なパッキング構造を常圧で実現するため、本研究では超高压条件下での重合反応を行い、集積構造の固定化をねらう（図1）。今年度は、モデル化合物の合成と結晶化、さらに結晶構造解析を行ったため、詳細を報告する。

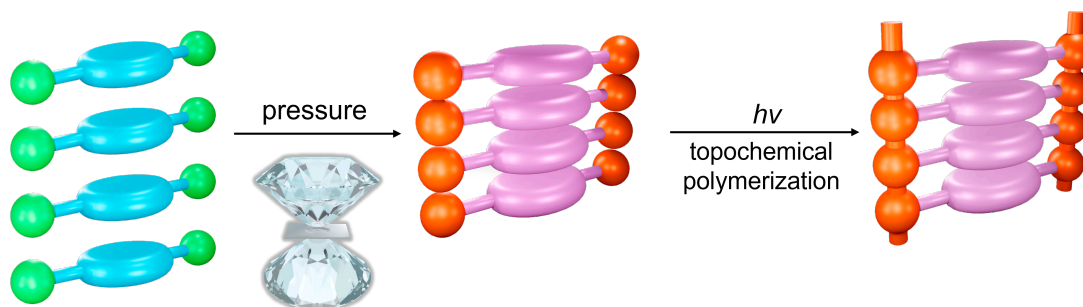


図1. 本研究目的の概略図。ダイヤモンドアンビルセルに封じた  $\pi$  共役系化合物の単結晶を用いて、超高压下でのトポケミカル反応によりパッキング構造を固定化する。

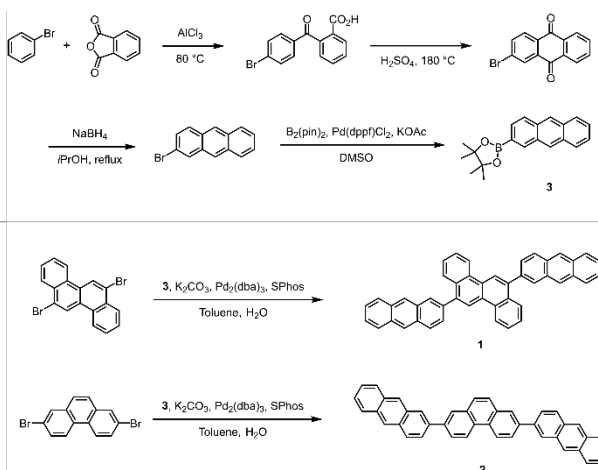
## ・アントラセンまたはブタジンを導入したクリセン誘導体の合成と結晶化

トポケミカル反応部位として、アントラセンによる[4+4]環化反応、およびブタジンの1,4-付加反応に着目した。また  $\pi$  共役骨格として、

半導体特性が見込まれ化学修飾が容易であるフェナセン類を用いることとした。まず、アントラセンをもつフェナセン誘導体として、クリセンおよびフェナントレンを中心骨格とする化合物 **1** と **2** の合成を行った。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（スキーム1）。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** および **2** を合成した。

ブタジンを反応部位としてもつ誘導体と

スキーム1. アントラセンを導入したフェナセン誘導体 **1** および **2** の合成



して、クリセンを中心骨格とした **3** を設計した。トリイソプロピルシリルアセチレンを出発原料として、4 段階の反応により、**3** を合成した (スキーム 2)。

**1** および **2** は粗生成物を昇華精製することにより結晶化させたところ、黄色のブロック状結晶が得られた。**3** の結晶はクロロホルムとヘプタンの混合溶媒から溶媒蒸発法により結晶化させることにより調製した (図 2)。これらを用いて単結晶 X 線構造解析を行った。

### ・結晶構造解析

**1** と **2** の結晶では反応部位として導入した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  $45.3^\circ$  傾いた分子と、垂直に傾いた分子が含まれていた (図 3a)。隣接する分子間において反応点となるアントラセン間の炭素間距離はそれぞれ  $3.835 \text{ \AA}$ 、 $5.848 \text{ \AA}$  であり、一般にトポケミカル反応が進行する原子間距離の  $4 \text{ \AA}$  より大きいことが明らかとなった。

**2** の結晶では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 3b)。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。隣接する反応点の炭素間距離はそれぞれ  $3.88 \text{ \AA}$ 、 $5.75 \text{ \AA}$  であった。

**3** の結晶ではクリセン骨格同士、およびブタジイン部位が隣接して配列していた。トリイソプロピルシリルアセチレンのかさ高さにより分子間の接近は制限されており、隣接する分子間の距離は  $7.606 \text{ \AA}$  であった。これは  $\pi/\pi$  相互作用が認められる分子間距離である  $3.2\text{-}3.3 \text{ \AA}$  より大きな値であった。また隣接する反応点の炭素間距離は  $6.618 \text{ \AA}$  であり、トポケミカル反応による 1,4-付加反応が進行する幾何配置と比較すると、距離が大きいことが明らかとなった。

**1** から **3** の合成と結晶構造解析に成功し、いずれも常圧における結晶構造ではトポケミカル反応が進行しないことを示唆する結果を得た。次年度は、ダイヤモンドアンビルセルを用いて圧力を印加し、構造変化を追跡するとともに、トポケミカル重合による構造の固定化を目指す。

キーワード：トポケミカル重合、高圧、分子性結晶、結晶工学、有機エレクトロニクス

スキーム 2. ブタジインを導入したフェナセン誘導体 **3** の合成

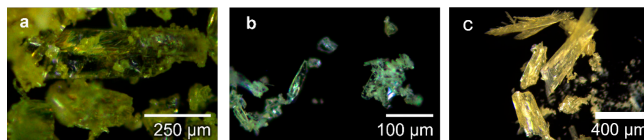
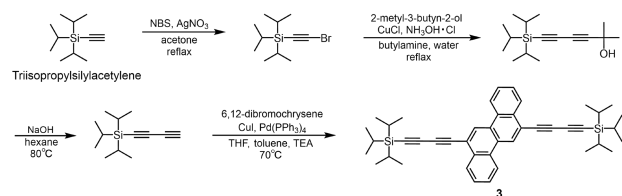


図 2. (a) 化合物 **1**、(b) **2**、(c) **3** の結晶。

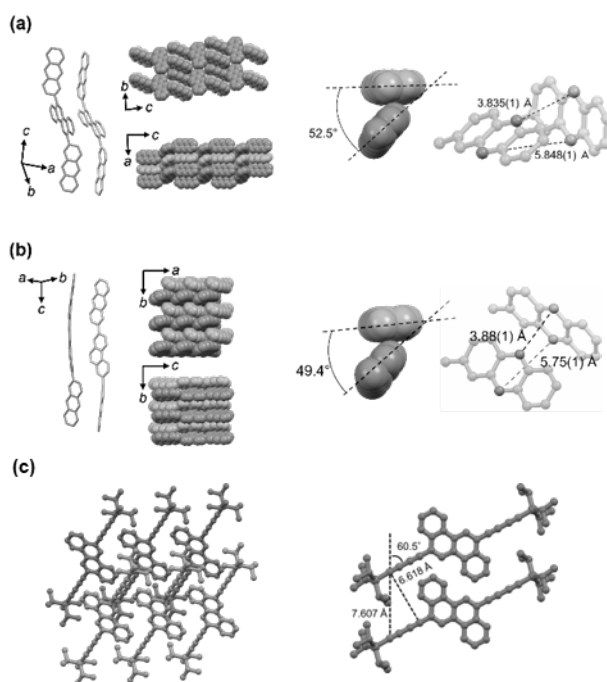


図 3. 結晶構造および、隣接する分子間における反応部位の角度と原子間距離。(a) 化合物 **1** (b) 化合物 **2** (c) 化合物 **3**。

## 研究経費（R5年度）の内訳

備品費	消耗品費	旅費	謝金	その他	合計
円	561,685 円	円	円	38,315 円	600,000 円

## 共同研究者等

(1) 共同研究者（氏名・所属）

久木 一郎・大阪大学・基礎工学研究科・教授

(2) 研究協力者（氏名・所属・学年（学生の場合））

新堀 魁星・基礎工学研究科・博士前期課程 1 年

神山 凌弥・基礎工学部・4 年

## 発表論文等（令和 6 年 3 月 31 日現在）

〔雑誌論文〕

該当項目なし

〔著書〕

該当項目なし

〔学会発表〕

1. 新堀魁星、桶谷龍成、五月女光、加賀山朋子、中本有紀、久木一郎「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」第 13 回 CSJ 化学フェスタ 2023 2023 年 10 月 18 日 ポスター賞受賞
2. 新堀魁星、桶谷龍成、五月女光、加賀山朋子、中本有紀、久木一郎「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」第 31 回有機結晶シンポジウム 2023 年 11 月 3 日
3. 神山凌弥、桶谷龍成、久木一郎「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」第 31 回有機結晶シンポジウム 2023 年 11 月 3 日

〔その他〕

該当項目なし

## 外部資金獲得状況・申請状況

1. JSPS 科研費 2023 年度 「若手研究」継続中
2. JSPS 科研費 2023 年度 「学術変革領域（A）（公募研究）」継続中
3. JST ACT-X 「AI 活用領域」継続中