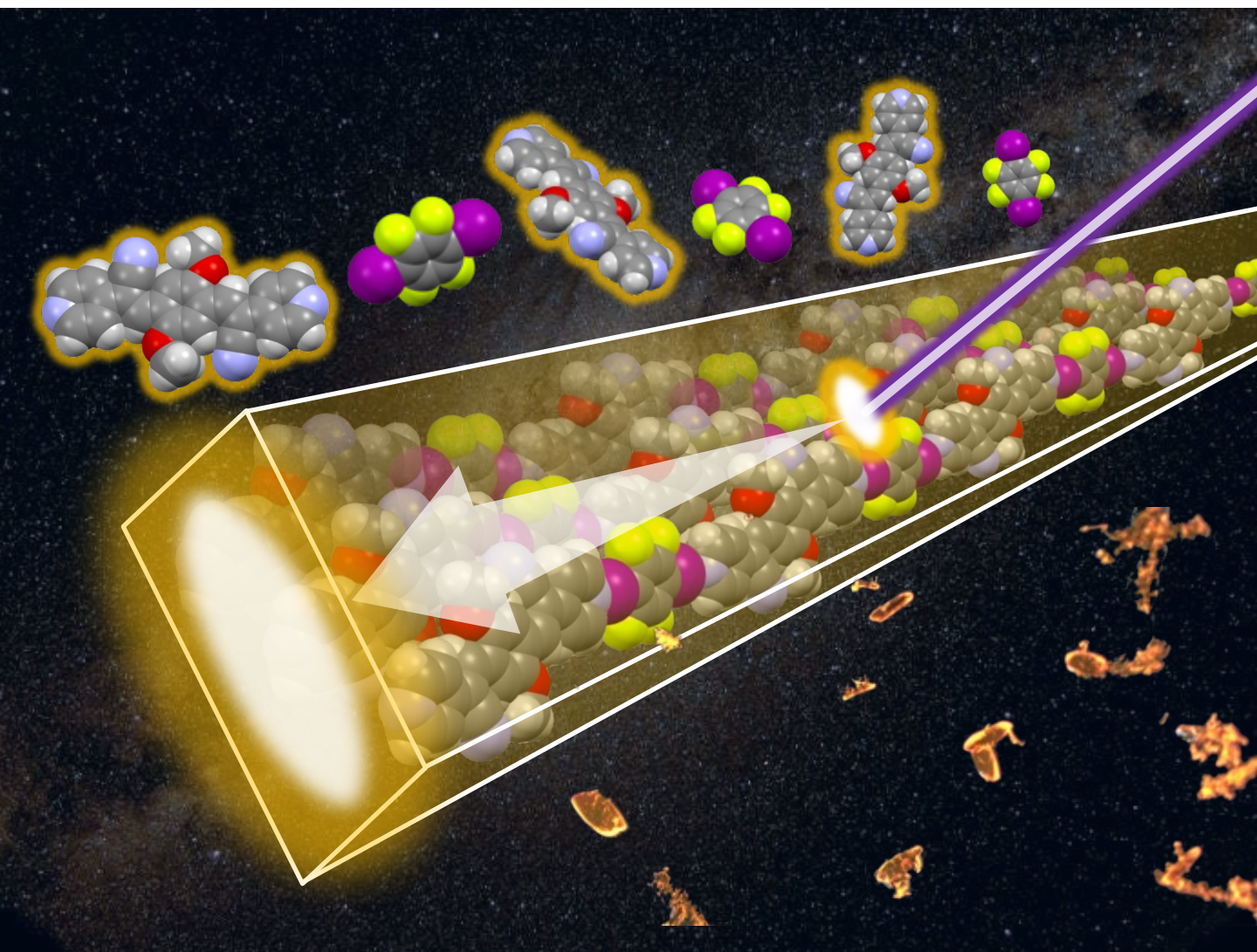


修士論文 2023年3月

Creating molecular crystals based on

Lewis塩基性 π 共役系分子の非共有結合合成による 光機能性分子結晶の創成

non-covalent synthesis of Lewis basic π -conjugated molecules



高知工科大学
KOCHI UNIVERSITY OF
TECHNOLOGY

環境理工学群

SCHOOL OF ENVIRONMENT SCIENCE AND
ENGINEERING

中林 真宏

Mahiro
Nakabayashi

目次

Chapter 1. 緒言

1. π 共役系分子	1
2. 分子結晶	1
2-1. 静電力	1
2-2. 配向力	1
2-3. 誘起力	1
2-4. 分散力	1
2-5. 電荷移動力	2
2-6. 交換斥力	2
2-6. 分子間相互作用	2
3. 分子結晶の応用	2
4. 非共有結合合成	3
5. 本論文のアウトライン	3
6. 参考文献	4

Chapter 2. 結晶構造を指向した Lewis 塩基性 π 共役系分子の設計と合成

1. 導入	5
2. 結果と考察	5
2-1. π 共役系分子の合成	5
2-2. 分光分析	6
3. 実験項	6
3-1. 化学薬品	6
3-2. 測定装置	6
3-3. 合成	6
4. 結論	7
5. 付録	7
6. 参考文献	7

Chapter 3. アクリロニトリル π 共役系分子の共晶化と分子配向・配列に基づく光導波特性の評価

1. 導入	8
2. 結果と考察	8
2-1. アクリロニトリル π 共役系分子の合成	8
2-2. π 共役系分子とリンカー分子の共晶化	9
2-3. 単結晶 X 線構造解析	9
2-4. 共晶の分光分析	9
2-5. DFT 計算	9
2-6. 共晶の蛍光異方性	9
2-7. 共晶の光導波特性	9
3. 実験項	10
3-1. 化学薬品	10
3-2. 測定装置	10
3-3. 計算手法	10
3-3. 共晶の作製	10
4. 結論	10
5. 付録	10
6. 参考文献	10

Chapter 4. 総括

Chapter 1. 緒言

概要: π 共役系分子は π 電子の非局在化に基づく発光性や半導性といった光電子機能を有する魅力的な物質群である。近年まで、それらの分子配向・配列に向けた分子設計や集合化プロセスの緻密な制御によって、ユニークな機能を有する π 共役系分子結晶が開発されてきた。ここでは、 π 共役系分子材料これまでに明らかとなっている分子結晶中の相互作用や結晶材料としての応用、そして結晶構造の制御方法について示した。

1. π 共役系分子

π 共役系分子は π 電子が非局在化することにより、狭い HOMO-LUMO バンドギャップを有する。その特徴に基づき発光性や半導性といった機能を発現することがある。固体材料のバンドギャップは、単分子の HOMO-LUMO バンドギャップに起源を持ち、その集合状態に依存して様々に変化する。従って、 π 共役系分子骨格の設計とその集合化プロセスは発光性や半導性といった機能を発現するために重要である。今日までに多種多様な π 共役系分子が設計され、各分野で研究が進められており、その先に光電子デバイスへの応用が見込まれている。発光ダイオード (LED: Light Emitting Diode) としての応用が期待されている π 共役系分子がこれまでに多く設計されてきた (Figure 1a)。例えば、最適化されたドナーとアクセプターの組み合わせによって可視光領域の発光色を調整することができるため、近年では電子供与基としてカルバゾールを用いた π 共役系分子が注目されており、高い発光量子収率を示すものが報告されている¹⁾。電界効果トランジスタ (FET: Field-Effect Transistor) はソース・ドレイン電極、ゲート電極、活性層、ゲート絶縁膜からなるスイッチング回路素子である。近年では、活性層に π 共役系高分子や分子結晶を用いることでフレキシブル性や高いキャリア移動度を有した有機 FET が注目されている。この活性層にはチオフェン誘導体の単結晶を用いた例が多く報告されており²⁾、スイッチング素子としてだけでなくレーザー発振器としても有望であることが示された (Figure 1b)。太陽電池 (SC: Solar Cell) は光照射によって発生する分子の起電力を利用した光電変換デバイスである。現在、無機材料 (主にシリコン) を用いた SC が主流であるが、代替として π 共役系分子の実用化が期待されている (Figure 1c)。例えば、色素増感型太陽電池分野においてドナー-アクセプターをリンカーで繋いだ π 共役系分子が注目されている³⁾。

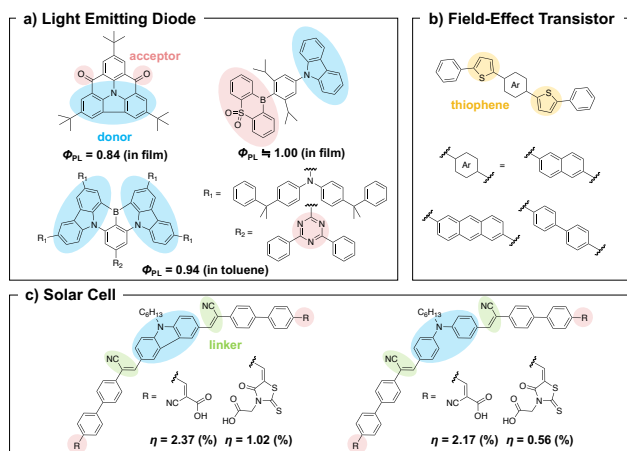


Figure 1. Examples of π -conjugated molecules toward the optoelectronic devices. a) Light emitting diode. b) Field-effect transistor. c) Solar cell.

2. 分子結晶

重心と異方性といった分子配列の規則性を持たない固体を非晶質 (アモルファス) と呼ぶのに対して、分子が規則正しく配列した状態の固体を結晶質と呼ぶ。非晶質な材料は、分子の配向・配列がランダムであるため、部分的な固体材料機能が異なることが考えられる。一方、分子結晶中では全ての分子が同じ環境下に入り、同じ性質を有している。従って、同一の構造を有する結晶は、理想的には性質に個体差が少ないため、固体材料として均一性が優れていると考えられる。

この分子結晶における配向・配列の秩序は分子間相互作用によって保たれており、クーロン力、配向力、誘起力、分散力、電荷移動力、交換斥力の6つに分けることができる。結晶中の全エネルギー (E_{total}) はこれらの和で表せられる (Figure 2)。

$$E_{total} = E_C + E_O + E_{ID} + E_{DISP} + E_{CT} + E_{EX}$$

$$\left(\begin{array}{ll} E_{total}: \text{結晶中の全エネルギー} \\ E_C: \text{クーロン力} & E_O: \text{配向力} \\ E_{ID}: \text{誘起力} & E_{DISP}: \text{分散力} \\ E_{CT}: \text{電荷移動力} & E_{EX}: \text{交換斥力} \end{array} \right)$$

Figure 2. Energy factors in molecular crystals.

2-1 静電力: Electrostatics

有機分子が分子内に部分電荷を有する場合に働く相互作用である (Figure 3a)。クーロン力とも呼ばれる。同じ電荷同士では斥力が生じ、異なる電荷同士は引力が生じる。

2-2 配向力: Orientation

永久双極子や四極子を有する分子の間に働く相互作用である (Figure 3b)。双極子の向きによって引力としても斥力としても働く。また、点電荷と永久双極子の間に働く相互作用も配向力に含まれる。van der Waals 相互作用の一種である。

2-3 誘起力: Induction or polarization

点電荷や永久双極子を有する分子が無極性の分子に近づくと分極する。こうして分極された分子は一時的に双極子を有する。これを誘起双極子と呼ぶ。誘起力は、誘起双極子と点電荷や永久双極子の間に働く静電的な相互作用を指す (Figure 3c)。van der Waals 相互作用の一種である。

2-4 分散力: Dispersion

誘起双極子は点電荷や永久双極子を有する分子が近づくだけでなく、電子の運動により瞬間的に発生する。この誘起双極子は近接した無極性分子に誘起双極子を与える。従って、これら2つの誘起双極子には引力が働く (Figure 3d)。この引力的な相互作用を分散力と呼ぶ。van der Waals 相互作用の一種である。

2-5 電荷移動力: Charge transfer

分子間で電子が移動することによって生じる引力である (Figure 3e)。電子ドナー分子の被占軌道と電子アクセプター分子の空軌道の間で相互作用し、系全体として安定化するように働く。

2-6 交換斥力: Exchange-repulsion

2つの分子の距離が近づくときに起こる斥力 (Figure 3f)。被占軌道同士が軌道相互作用すると不安定化されるために起こる。高い置換基の立体障害はこれに由来している。

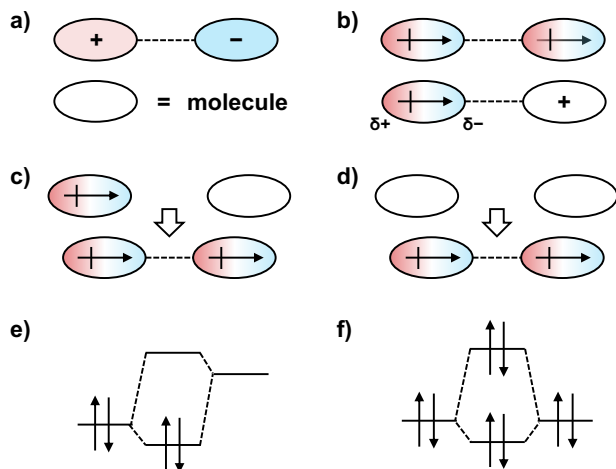


Figure 3. Conceptual diagram of intermolecular interactions a) electrostatics, b) orientation, c) induction or polarization, d) dispersion e), charge transfer, and f) exchange-repulsion.

2-7 分子間相互作用: Intermolecular force

結晶中の分子は様々な分子間相互作用を介してパッキングしていることを示した。相互作用の具体例としては、水素結合や芳香環相互作用等が挙げられる。以下では、相互作用の具体例を一部紹介する。

水素結合 (hydrogen bond) は、電気陰性度が大きな原子 A と B の間に水素原子 (H) が介在して形成される引力的相互作用であり、配向性に分類される。これを $A-H \cdots B$ で表すとき、 $H \cdots B$ が水素結合であるとする、A-H を H 供与体、B を H 受容体と呼ぶ。例えば、エタノールとクロロホルム間では水素結合が働く (Figure 4a)。ここではクロロホルムが H 供与体、エタノールが H 受容体として働いている例を示した。配向力の中でも強い相互作用が働くことが知られている。

芳香環相互作用 (Aromatic-ring interaction) は芳香環の間に働く引力である。この相互作用は、 π 電子自体の電荷分布による静電引力、または π 電子の動的な電荷分布によって引き起こされる分散力に由来する。この引力には安定型があり、総じて芳香環相互作用、または π - π 相互作用と呼ばれている。安定型は face-to-face 型と edge-to-face 型の 2 つに大きく分類される。 π 電子の大きさや置換基効果、立体障害によって最安定な型が決まる。アントラセン誘導体で多形結晶が得られる原因の 1 つである (Figure 4b)。

カチオンと芳香環の間にも引力が働き、カチオン- π 相互作用 (cation- π interaction) と呼ぶ。これは芳香環の π 共役が電子豊富であることに起因する。この相互作用は芳香環に対して垂直に働くため、強い指向性を有していると言える。 (Figure 4c)。芳香環相互作用とは異なり、この相互作用は π 電子系の静電引力に支配されている。従って、芳香環に対して電子ドナーとなる置換基を導入することによって、より強い相互作用を引き起こすことができると考えられる。

ハロゲン原子は電気陰性度が高いため、水素結合の H 受容体として度々見受けられる。しかし、有機分子に置換したハロゲンの静電ポテンシャルに注目すると、共有結合と反対側に正電荷を帯びた σ ホールが見られる。この σ ホールはルイス酸として働くため、ルイス塩基との間に引力的な相互作用が働く (Figure 4d)。これ

をハロゲン相互作用 (halogen interaction) と呼び、静電力に分類される。一般的に、ハロゲンの原子番号が大きいほど σ ホールが大きく、強い相互作用を示す傾向がある ($I > Br > Cl > F$)。また、 σ ホールは共有結合の延長線上に現れるため、相互作用の中では方向指向性が強いといった特徴がある。

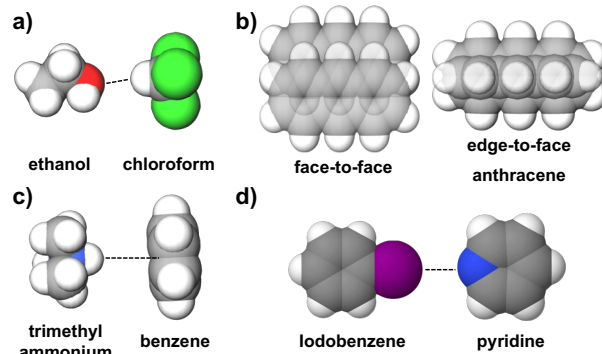


Figure 4. Examples of Intermolecular force. a) Hydrogen bond. b) Aromatic-ring interaction. c) Cation- π interaction. d) Halogen interaction.

3. 分子結晶の応用

分子結晶は構成する分子の特性に加えて、分子配向・配列に基づいた異方的な性質を併せ持つ。前述した FET においては、例えば、ルブレ単結晶が結晶方位によってキャリア移動度が異なることが報告された⁴⁾。ゲート電極とソース、ドレイン電極の間に接着膜として PDMS: polydimethylsiloxane をラミネートすることで、電極と単結晶の取り外しが可能となる。従って、1つの単結晶について結晶方位を変化させながらキャリア移動度を測定することが可能となった。測定の際、ルブレ単結晶の結晶方位ごとのキャリア移動度が最大 $15.4 \text{ cm}^2/\text{V s}$ 、最小 $4.4 \text{ cm}^2/\text{V s}$ となることが明らかとなった。これはルブレのパッキング構造に由来する (Figure 5a)。キャリア移動度の高い ($15.4 \text{ cm}^2/\text{V s}$) 軸方位では、分子間距離が 7.2 \AA であったのに対し、キャリア移動度の低い ($4.4 \text{ cm}^2/\text{V s}$) 軸方位では 14.4 \AA であった。分子間距離が短いほど HOMO-LUMO 間の電荷移動がスムーズに行われ、電荷輸送能が有利になると考えられている (Figure 5b)。

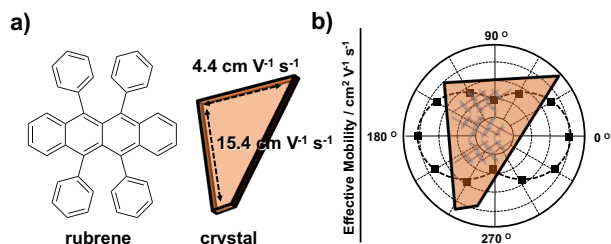


Figure 5. a) Anisotropic carrier transport of the single rubrene crystal. b) Polar plot of the effective mobility at a rubrene single crystal.

光デバイスにおいても異方的な光の拡散 (異方性導波特性) が注目されている。発光性分子を用いた結晶中では、光の再吸収を起こしやすい結晶方位が存在する。これは分子の遷移双極子モーメントに由来する。光吸収は遷移双極子モーメントに対して垂直に入射した偏光成分で強く起こる。一方、遷移双極子モーメントに対して平行に入射した偏光成分は光吸収されにくい。分子間相互作用を利用して分子配向・配列制御を達成すれば、遷移双極子モーメントが整列することによって異方性光導波路の実現が期待できる。分子間相互作用にハロゲン相互作用を利用した例では、発光性 π 共役系分子とジョードアレーン誘導体からなる 2 つの共晶がそれぞれ等方性・異方性光導波を示すことが報告されている⁵⁾。

この報告では、外形の異なる 2 種類の共晶が得られた (Figure 6a)。結晶系が monoclinic の共晶 (黄色共晶) では、発光性 π 共役系分子が (001) 面と垂直に並んでいることが示された。(001) 面に対して蛍光異方性測定を行なった結果、共晶と偏光の角度に依存

せず、蛍光強度がほぼ一定の値を示している (Figure 6b)。また、(001)面に対して垂直にレーザー光を照射したところ、(100)方向と(010)方向に光導波している様子を観察している。異方性導波特性の度合いは減衰係数: α を算出することで評価することができる。空間分解スペクトルにより、結晶端 (導波位置) とレーザー光を照射した位置 (励起位置) の蛍光スペクトルを、2 点間の距離 (D : 導波距離) を変えてそれぞれ測定し、式 $I_{WG}/I_{EX}=A \exp(-\alpha D)$ (I_{WG} : 導波位置の蛍光強度、 I_{EX} : 励起位置の蛍光強度、 A : 定数) に従ってフィッティングできる。黄色共晶の(100)方向は $\alpha=1150 \text{ dB cm}^{-1}$ 、(010)方向は $\alpha=1080 \text{ dB cm}^{-1}$ であることが示され、2 方向の減衰係数が同程度であることが明らかとなった。著者らは、この結果を「単結晶 X 線構造解析から得られた分子配向・配列情報」と「蛍光異方性測定から得られた共晶における遷移双極子モーメントの方向性」から説明している。すなわち、発光性 π 共役系分子の長軸方向と遷移双極子モーメントの方向性が一致しており、共晶の(001)面に対して遷移双極子モーメントが垂直に配列していることが示された。従って、(001)面の励起位置から(100)方向、(010)方向の光導波に対して遷移双極子モーメントがどちらも垂直に配置されるため、どの方位についても強い再吸収による光減衰が起こったと予想された。ここで扱っている発光性 π 共役系分子は「共役の長軸方向=遷移双極子モーメントの方向」であることが示唆され、これに基づいて等方性光導波特性が発現していると考えられている。

一方、結晶系が triclinic の共晶 (緑色共晶) についても単結晶 X 線構造解析と蛍光異方性測定を行なっている。発光性 π 共役系分子の長軸方向は(101)方向に並んでいることが判明し、(10 $\bar{1}$)面に対する蛍光異方性測定では偏光の角度によって蛍光強度に差が現れ、(101)方向の偏光励起照射で蛍光強度が最大となることが明らかとなっている (Figure 6c)。この結果は、黄色共晶の解析から考察された「発光性 π 共役系分子の長軸方向=遷移双極子モーメントの方向」と一致している。(10 $\bar{1}$)面に対して垂直にレーザー光を照射したところ、(011)方向と(101)方向に光導波している様子を観察している。減衰係数をそれぞれ算出したところ、 $\alpha=530 \text{ dB cm}^{-1}$ 、 $\alpha=150 \text{ dB cm}^{-1}$ であることが示された。発光性 π 共役系分子の長軸方向 (遷移双極子モーメント) は(101)方向に配置されており、(011)方向の光導波と垂直であるため強い再吸収が起こると示唆された。これに対して(101)方向の光導波路は遷移双極子モーメントと平行であるため、再吸収されにくく、緑色共晶は異方性光導波を示すと結論づけられた。

これらの報告例から、有機結晶が光電子デバイスの異方的なキャリア・光輸送材料として応用できることが期待される。また、有機結晶デバイス設計において分子配向・配列制御の重要性を示している。

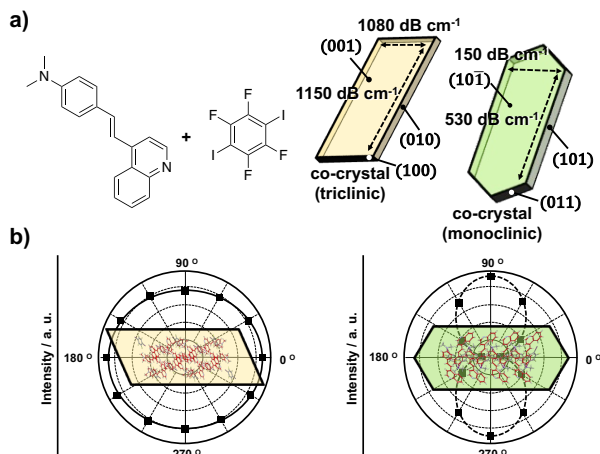


Figure 6. a) Chemical structure and illustration of anisotropic waveguide of each co-crystals polymorph using halogen interactions. b) PL anisotropy of each crystals.

分子が熱力学的経路を伴って集合を形成するとき、複数の集合状態を形成することがある。結晶ではこの現象を多形と呼ぶ。同じ分子で構成された集合体でも、多形化によって得られる固体材

料の物性 (形状、光、半導性、溶解性等) が大きく異なることがある。この物性の違いは分子の配向・配列に由来する。また、興味深いことに、分子結晶の中には多形間で相転移挙動を示すものが存在し、構造変化に伴う物性変化を示す。この結晶相転移は結晶の機能変化だけでなく、相転移中の動的な外形変化 (サリエント挙動) も注目されている。

1,8-ジフェニルアントラセンの結晶多形として、face-to-edge 型でパッキングした結晶と face-to-face 型でパッキングした結晶が報告された⁹⁾。これらは結晶化条件によって作り分けが可能であり、紫外線照射化でそれぞれ青色発光と緑色発光を呈する。結晶多形は、構造から結晶中の全エネルギーを算出することで安定型とそれ以外 (準安定型) に分類することができる。DFT 計算からそれぞれの結晶構造に基づく結晶中の全エネルギーを算出したところ、face-to-edge 型が準安定型、face-to-face 型が安定型であることが示唆された。このような多形間では外部刺激によって相転移挙動が期待できる。実際に、準安定型の結晶は熱刺激によって安定型結晶へ Single-Crystal-to-Single-Crystal (SCSC) 相転移することが示された。興味深いことに、紫外線照射化で準安定型の結晶の末端部分のみを加熱をしたところ、もう一方の末端にかけて発光色が青色から緑色へ変化していく様子が観察された (Figure 7)。ここでは SCSC 相転移を発光色の変化として観察することができ、結晶間相転移挙動を我々のタイムスケールで可視化していると言える。

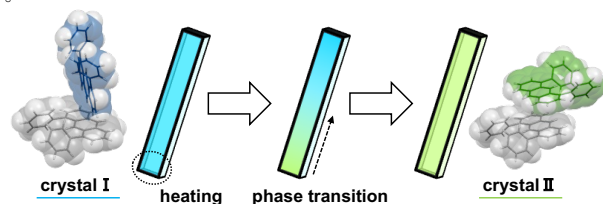


Figure 7. Thermal phase transition of single 1,8-diphenylanthracene crystal.

4. 非共有結合合成

前述した有機結晶のデバイス物性は、 π 共役系分子が有する特性と分子配向・配列に基づいている。結晶フレームワークを自由自在にコントロールすることができれば、機能性 π 共役分子結晶に異方的な特性を付与することが可能であると考えられる⁷⁾。また、弱い分子間相互作用に支配された結晶を意図的に合成することが可能であれば、外部刺激による相転移やそれに基づくサリエント挙動、フレキシブルな結晶デバイスの作製が期待できる⁸⁾。しかしながら、結晶中に働く相互作用を完全に予測・制御することは非常に難しい。分子結晶は、6 つの分子間相互作用 (非共有結合) で形成された三次元超分子ポリマーとみなせる。分子内の共有結合と比べて、非共有結合における相互作用は結晶内全ての分子同士に及ぶため複雑である。特に、1 つの相互作用に支配された結晶フレームワークの制御は、弱い相互作用であるほど困難であり、方法論確立に至っていない。このような背景から、弱い分子間相互作用を積極的に用いた「非共有結合合成」を基盤として、結晶の分子配向・配列制御方法を確立することは、有機デバイス設計方針を拡大するだけでなく、非共有結合合成方法として展開することができると考えられる。

5. 本論文のアウトライン

弱い分子間相互作用を積極的に設計することで、分子配向・配列を精密に制御した結晶フレームワークの構築を目指す。Chapter 2 では、結晶材料として用いる π 共役系分子の設計と合成方法、基礎的な分光特性について示す。Chapter 3 では、発光性 π 共役系分子とリンカー分子による共晶化を示し、結晶構造制御方法とその光機能特性を示す。

6. 参考文献

1. (a) Cao, C.; Tan, J.; Zhu, Z.-L.; Lin, J.-D.; Tan, H.-J.; Chen, H.; Yuan, Y.; Tse, M.-K.; Chen, W.-C.; Lee, C.-S. Intramolecular Cyclization: A Convenient Strategy to Realize Efficient Blue Multi-Resonance Emitter for Organic Light-Emitting Diodes. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2023**, *62*, e202215226. (b) Urban, M.; Marek-Urban, H. P.; Durka, K.; Luliński, S.; Pander, P.; Monkman, A. P. TADF Invariant of Host Polarity and Ultralong Fluorescence Lifetimes in a Donor-Acceptor Emitter Featuring a Hybrid Sulfone-Triarylboron Acceptor. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2023**, *62*, e202217530. (c) Cai, X.; Xu, Y.; Pan, Y.; Li, L.; Pu, Y.; Zhuang, X.; Li, C.; Wang, Y. Solution-Processable Pure-Red Multiple Resonance-induced Thermally Activated Delayed Fluorescence Emitter for Organic Light-Emitting Diode with External Quantum Efficiency over 20%. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2023**, *62*, e202216473.
2. Komori, T.; Nakanotani, H.; Yasuda, T.; Adachi, C. Light-emitting organic field-effect transistors based on highly luminescent single crystals of thiophene/phenylene co-oligomers. *J. Mater. Chem. C* **2014**, *2*, 4918-4921.
3. Ramkumar, S.; Manoharan, S.; Anandan, S. Synthesis of D-(π -A)₂ organic chromophores for dye-sensitized solar cells. *Dyes Pigm.* **2012**, *94*, 503-511.
4. Sundar, V. C.; Zaumseil, J.; Podzorov, V.; Menard, E.; Willett, R. L.; Someya, T.; Gershenson, M. E.; Rogers, J. A. Elastomeric Transistor Stamps: Reversible Probing of Charge Transport in Organic Crystals. *Science* **2004**, *303*, 1644-1646.
5. Liu, Y.; Hu, H.; Xu, L.; Qiu, B.; Liang, J.; Ding, F.; Wang, K.; Chu, M.; Zhang, W.; Ma, M.; Chen, B.; Yang, X.; Zhao, Y. S. Orientation-Controlled 2D Anisotropic and Isotropic Photon Transport in Co-crystal Polymorph Microplates. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 4456-4463.
6. Hino, Y.; Hahashi, S. Thermotriggered Domino-like Single-Crystal-to-Single-Crystal Phase Transition from Face-to-Edge to Face-to-Face Packing of Anthracenes. *Chem. Eur. J.* **2021**, *27*, 17595-17600.
7. Hino, Y.; Matsuo, T.; Hahashi, S. Structural Phase Transitions in Anthracene Crystals. *Chem. Eur. J.* **2022**, *87*, e202200157.
8. Seki, T.; Hosino, N.; Suzuki, Y.; Hahashi, S. Functional flexible molecular crystals: intrinsic and mechanoresponsive properties. *Cryst. Eng. Comm.* **2021**, *23*, 5686-5696.

Chapter 2. 結晶構造制御を指向した Lewis 塩基性 π 共役系分子の設計と合成

概要: ユニークな機能を持つ分子結晶材料を意図的に創出するためには自由自在な結晶構造制御方法の確立が必要不可欠であると言える。我々は弱い分子間相互作用であるハロゲン相互作用 (σ ホール-lone pair) に着目し、 π 共役系分子および結晶構造設計を行った。本章では、Lewis 塩基性 π 共役系分子を設計・合成し、基礎的な分光特性を調査した。その結果、 π 共役系分子は分子骨格に由来する発光を示すことを明らかにした。

1. 導入

結晶中の分子にはクーロン力、配向力、誘起力、分散力、電荷移動力、交換斥力の6つの力が働いている。これら全ての力において制御方法を確立することは、結晶工学の発展において重要である。特に、弱い分子間相互作用に支配された分子結晶は外部刺激による相転移を引き起こすことが期待される。Chapter 1では相互作用の一例として水素結合、芳香環相互作用、カチオン- π 相互作用、ハロゲン相互作用を紹介した。我々は、比較的弱い分子間相互作用である σ ホール-lone pair 間のハロゲン相互作用に注目した。特に、指向性の強いヨードベンゼンとピリジンを用いて分子結晶構造制御を試みた。

分子設計を行なうにあたり、ディスオーダーの少ない剛直な分子は結晶構造を制御する上で有利である。また、広い π 共役系を有する分子の特徴として、可視光領域の吸収、発光特性が挙げられるが、発光効率を最大化するためには分子運動によるエネルギーロスを極力抑えなければならず、剛直な構造であることが要求される。そこで我々は、剛直な共役骨格であるアクリロニトリルとオリゴフェニレンに注目した (Figure 1a)。アクリロニトリル骨格は固体発光特性において有利な官能基であり、p 型有機半導体材料に用いられている¹⁾。一方、オリゴフェニレンは芳香環を連結した剛直構造であり、有機デバイスで用いられている骨格である²⁾。これらの設計指針に基づき、フェニレンコアをビスアクリロニトリルで修飾した π 共役系分子を設計した (Figure 1b)。この分子を基盤として、二つのフェニル基をピリジル基に置換した「Lewis 塩基性 π 共役系分子」を設計した (Figure 1c)。

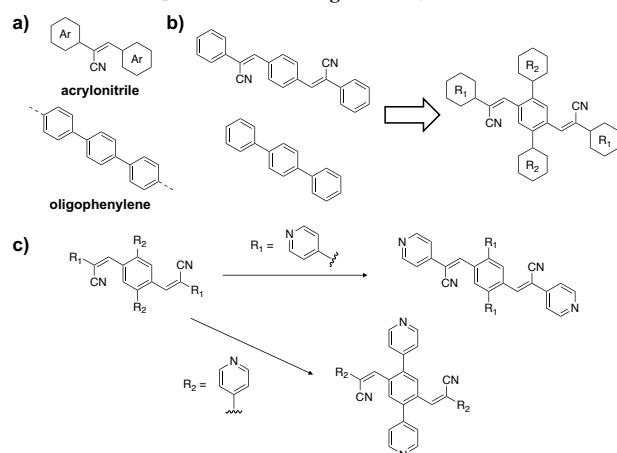


Figure 1. a) Acrylonitrile and phenylene based π -conjugated molecules to solid-state luminescence. b) Molecular design of Lewis basic π -conjugated molecules. c) Synthetic strategies for the molecules.

2. 結果と考察

2-1 π 共役系分子の合成: Synthesis of π -conjugated molecules

2つのピリジル基を有するフェニレンコア型の Lewis 塩基性 π 共役系分子 **1-6** とモデル分子 **4'-6'** を設計した (Figure 2)。1-3 についてはアクリロニトリルの α 位にピリジル基を導入した分子を設計した。4-6 についてはフェニレンコアにピリジル基を導入した分子を設計した。また、4-6 については、ピリジル基を持たないモデル分子 **4'-6'** を設計した。

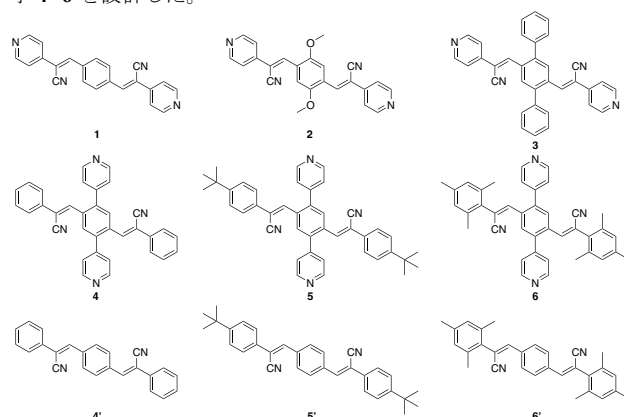
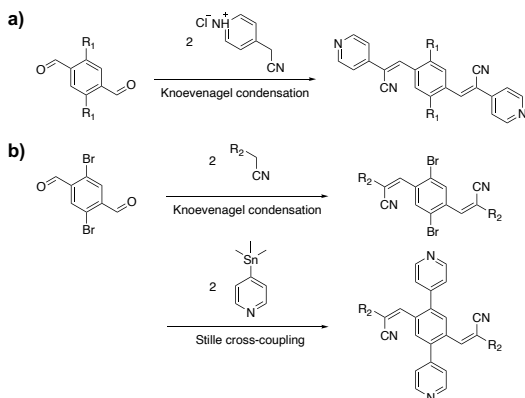


Figure 2. Substituent-modified π -conjugated molecules **1-6** and model molecules **4'-6'**.

設計した π 共役系分子は Knoevenagel 縮合と Stille クロスカップリング反応を用いて合成した。溶媒中、塩基共存下、目的物と対応するテレフタルアルデヒド誘導体とピリジンアセトニトリル塩酸塩を縮合することで、設計した π 共役系分子 **1-3** を得た (Scheme 2a)。同様に、2,5-ジプロモテレフタルアルデヒドとフェニルアセトニトリル誘導体を縮合することで、アクリロニトリル骨格を有するジプロモベンゼン誘導体を得た。溶媒中、パラジウム触媒共存下、合成した前駆体と 4-(トリメチルスタンニル)ピリジンをクロスカップリングすることで設計した π 共役系分子 **4-6** を得た (Scheme 2b)。4-6 についてはピリジル基の修飾されていないモデル分子 **4'-6'** を設計し、1-3 と同様に Knoevenagel 縮合によって合成した。



Scheme 1. Synthesis of π -conjugated molecules through Knoevenagel condensation and Stille cross-coupling. a) **1-3**, **4'-6'** b) **4-5**

2-2 分光分析: Spectroscopic analysis

設計した分子の類似化合物は凝集有機発光を示すことが報告されており³⁾、固体発光性に優れた結晶材料となることが期待される。そこで合成した π 共役系分子 **1-6**、**4'-6'** についてジクロロメタン中の吸収、蛍光、そして蛍光励起スペクトルを測定した (**Figure 3**)。

アクリロニトリルの α 位にピリジル基を導入した分子 **1-3** の蛍光スペクトルに注目すると、**1, 3** では極大蛍光波長が 430-450 nm の範囲に収まったのに対して、**2** では 535 nm であった (**Figure 3a, b, c**)。 **2** は、フェニレンコアに強い電子ドナー性のメトキシ基を有するため、ドナー-アクセプター型の分子である。従って、**2** の発光バンドは分子内電荷移動に由来していると考えられる。

フェニレンコアにピリジル基を導入した分子 **4-6** の蛍光スペクトルに注目すると、全ての極大蛍光波長が 430-460 nm 以内に収まっていたが、**4, 5** では 2 つ、**6** では 1 つの発光バンドが見られた (**Figure 3d, e, f**)。 **6** はメスチル基で修飾されているためオルト位が嵩高く、メスチル基とシアノ基の間で強い立体反発が起こり、 π 共役が切れることが予想される。従って、**4, 5** では、ベンゼン誘導体からアクリロニトリルへの電子供与によって分子内電荷移動に由来する発光バンドが見られるのに対して、**6** は π 共役を介した電荷移動に不利であることが考えられる。この発光バンドの違いはモデル分子 **4'-6'** でも見られることから、アクリロニトリルの α 位上の置換基の影響であることが示唆された (**Figure 3g, h, i**)。

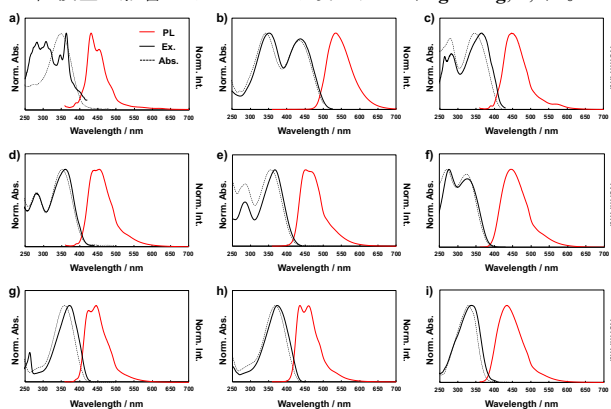


Figure 3. PL (red line), excitation (black line), and absorption (black dashed line) spectra of π -CM at a concentration of 10^{-5} mol/L in dichloromethane a) **1**, b) **2**, c) **3**, d) **4**, e) **5**, f) **6**, g) **4'**, h) **5'**, and i) **6'**.

3. 実験項

3-1 化学薬品

Terephthalaldehyde (TCI co.), 2,5-dimethoxyterephthalaldehyde (TCI co.), 2,5-dibromoterephthalaldehyde (TCI co.), 4-pyridineacetonitrile hydrochloride (Sigma-Aldrich) phenylacetonitrile (TCI co.), (4-*t*-butylphenyl)acetonitrile (TCI co.), (2,4,6-trimethylphenyl)acetonitrile (TCI co.), phenylboronic acid (TCI co.), 4-(trimethylstannyl)pyridine (TCI co.),

triethylamine (KANTO co.), 28% sodium methoxide methanol solution (WAKO co.), tetrakis(triphenylphosphine)palladium(0) (Sigma-Aldrich), potassium carbonate (Wako co.), anhydrous magnesium sulfate (KANTO co.), silica-gel (WAKO co., Wakosil® 60, 64–210 μm), trifluoroacetic acid (TCI co.)はそのまま使用した。溶媒は購入したものをそのまま使用した。

3-2 測定装置

^1H NMR、 ^{13}C NMR の測定には JEOL ECZ400S を使用した。TMS を含む重クロロホルム (KANTO co.) を溶媒に用い、TMS を内部標準に用いて使用した。紫外可視吸収スペクトルは、V-650 形分光光度計 (日本分光) で測定した。蛍光スペクトルおよび励起スペクトルは FP-8300 (日本分光) で得た。

3-3 合成

π 共役系分子の合成は以下の手順に従って行った。

1-3: 反応容器中にテレフタルアルデヒド誘導体、ピリジンアセトニトリル塩酸塩 (2.4-3.0 eq.)、エタノール (0.1-0.2 M)、トリエチルアミン (≥ 10 eq.) を加えて加熱した。析出した固体を吸引濾過、メタノール洗浄、真空乾燥することで、目的物である **1-3** を得た。

1. Yellow solid (51 mg, 0.153 mmol, 76%); ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 +TFA) δ 9.13 (d, $J = 6.8$ Hz, 4H), 8.34 (d, $J = 6.8$ Hz, 4H), 8.27 (s, 4H), 8.17 (s, 2H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 +TFA) δ 142.8, 131.7, 127.3, 123.5, 118.5, 115.7, 112.8, 110.0.

2. Red solid (70 mg, 0.178 mmol, 89%); ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 8.73 (d, $J = 6.4$ Hz, 4H), 8.23 (s, 2H), 7.97 (s, 2H), 7.61 (d, $J = 6.4$ Hz, 4H), 3.99 (s, 6H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ 152.4, 150.7, 141.7, 138.6, 125.5, 123.2, 120.1, 117.2, 110.5, 56.4.

3. Colorless solid (80 mg, 0.165 mmol, 49%); ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 8.68 (d, $J = 6.0$ Hz, 4H), 8.33 (s, 2H), 8.77 (s, 2H), 7.56-7.49 (m, 10H), 7.45 (d, $J = 6.0$ Hz, 4H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ 150.8, 144.0, 142.2, 141.0, 138.2, 133.4, 130.7, 130.1, 128.9, 128.8, 120.0, 116.7, 112.1.

4, 6: 反応容器中に 2,5-ジプロモテレフタルアルデヒド、フェニルアセトニトリル誘導体 (3 eq.)、メタノール (0.4, 0.3 M)、ナトリウムメトキシド (≥ 10 eq.) を加えて加熱した。析出した固体を吸引濾過、methanol 洗浄、真空乾燥することで、前駆体を合成した。次いで、反応容器中に合成した前駆体、パラジウム触媒 (10-20 mol%) を加えてアルゴン雰囲気下にし、4-(トリメチルスタニル)ピリジン (3.0 eq.)、toluene (0.2, 0.5 M) を加えて加熱した。メタノールに再沈殿して析出した固体を吸引濾過、メタノール洗浄、真空乾燥することで、目的物である **4, 6** を得た。

4. Colorless solid (71 mg, 0.145 mmol, 72%); ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 +TFA) δ 9.14 (d, $J = 6.4$ Hz, 4H), 8.359 (s, 2H), 8.16 (d, $J = 6.4$ Hz, 4H), 7.60 (d, $J = 6.0$ Hz, 4H), 7.53-7.49 (m, 6H), 7.46 (s, 2H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 +TFA) δ 142.5, 132.0, 131.5, 130.0, 129.8, 127.9, 127.1, 126.3, 119.9, 118.7, 115.9, 113.0, 110.2.

6. Colorless solid (88 mg, 0.154 mmol, 34%); ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 8.73 (d, $J = 5.6$ Hz, 4H), 8.27 (s, 2H), 7.41 (d, $J = 5.6$ Hz, 4H), 6.92 (s, 4H), 6.89 (s, 4H), 2.31 (s, 12H), 1.56 (s, 6H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ 150.2, 146.2, 145.1, 139.9, 139.2, 136.3, 133.7, 130.3, 129.6, 129.0, 124.5, 117.3, 114.3, 21.0, 20.2.

5: 反応容器中に 2,5-テレフタルアルデヒド、フェニルアセトニトリル誘導体 (3 eq.)、メタノール (0.5 M)、ナトリウムメトキシド (≥ 10 eq.) を加えて加熱した。析出した固体を吸引濾過、methanol 洗浄、真空乾燥することで、前駆体を合成した。次いで、反応容器中に合成した前駆体、パラジウム触媒 (20 mol%) を加えてアルゴン雰囲気下にし、4-(トリメチルスタニル)ピリジン (3.0 eq.)、toluene (0.2 M) を加えて加熱した。反応混合物をショートカラム処理、吸引濾過、真空乾燥した後、再結晶で精製して目的物である **5** を得た。

5. Colorless solid (22 mg, 0.036 mmol, 18%); ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 8.76 (d, $J = 6.0$ Hz, 4H), 8.26 (s, 2H), 7.53 (d, $J = 8.8$ Hz, 4H), 7.48-7.45

(m, 10H), 1.34 (s, 18H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ 153.6, 150.3, 146.3, 139.7, 138.2, 133.7, 130.6, 130.4, 126.3, 125.9, 124.5, 117.6, 115.6, 34.9, 31.1.

4', 5': 反応容器中にテレフタルアルデヒド、フェニルアセトニトリル誘導体 (3 eq.)、メタノール (0.5 M)、ナトリウムメトキシド (≥ 10 eq.) を加えて加熱した。析出した固体を吸引濾過、メタノール洗浄、真空乾燥することで、目的物である **4', 5'** を得た。

4': Yellow solid (168 mg, 0.505 mmol, *quant.*); ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 8.01 (s, 4H), 7.71 (d, $J = 7.2$ Hz, 4H), 7.56 (s, 2H), 7.50–7.41 (m, 6H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ 140.7, 135.5, 134.2, 129.8, 129.6, 129.2, 126.1, 117.8, 113.0.

5': Yellow solid (187 mg, 0.420 mmol, 84%); ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7.98 (s, 4H), 7.64 (d, $J = 8.8$ Hz, 4H), 7.52 (s, 2H), 7.48 (d, $J = 8.8$ Hz, 4H), 1.36 (s, 18H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ 153.1, 139.8, 135.5, 131.4, 129.7, 126.1, 125.9, 117.9, 112.7, 34.8, 31.2.

6': 反応容器中にテレフタルアルデヒド、フェニルアセトニトリル誘導体 (3 eq.)、メタノール (0.3 M)、ナトリウムメトキシド (≥ 10 eq.) を加えて加熱した。分液処理後にメタノール洗浄、真空乾燥することで、目的物である **6'** を得た。

6': Colorless solid (37 mg, 0.088 mmol, 18%); ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7.25 (s, 2H), 6.93 (s, 4H), 6.81 (s, 4H), 2.33 (s, 6H), 2.14 (s, 12H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ 144.1, 139.3, 135.9, 135.5, 129.6, 129.3, 128.3, 119.2, 113.8, 21.2, 19.6.

4. 結論

Knoevenagel 縮合と Stille クロスカップリング反応を用いて設計した Lewis 塩基性 π 共役系分子を合成することに成功した。得られた分子 **1-6**, **4'-6'** は分子骨格に由来する発光を示した。特に、ドナー-アクセプター型の分子 **2** は長波長側に分子内電荷移動に由来する発光が見られた。

5. 付録

Figure S1. ^1H NMR spectrum of **1**.

Figure S2. ^{13}C NMR spectrum of **1**.

Figure S3. ^1H NMR spectrum of **2**.

Figure S4. ^{13}C NMR spectrum of **2**.

Figure S5. ^1H NMR spectrum of 2,5-diphenylterephthalaldehyde.

Figure S6. ^{13}C NMR spectrum of 2,5-diphenylterephthalaldehyde.

Figure S7. ^1H NMR spectrum of **3**.

Figure S8. ^{13}C NMR spectrum of **3**.

Figure S9. ^1H NMR spectrum of 2,5-dibromo- α,α' -(1,4-phenylenedimethyldiyl)bis-benzeneacetonitrile.

Figure S10. ^{13}C NMR spectrum of 2,5-dibromo- α,α' -(1,4-phenylenedimethyldiyl)bis-benzeneacetonitrile.

Figure S11. ^1H NMR spectrum of **4**.

Figure S12. ^1H NMR spectrum of **4**.

Figure S13. ^1H NMR spectrum of 2,5-dibromo- α,α' -(1,4-phenylenedimethyldiyl)bis-(4-*t*-butylbenzeneacetonitrile).

Figure S14. ^{13}C NMR spectrum of 2,5-dibromo- α,α' -(1,4-phenylenedimethyldiyl)bis-(4-*t*-butylbenzeneacetonitrile).

Figure S15. ^1H NMR spectrum of **5**.

Figure S16. ^{13}C NMR spectrum of **5**.

Figure S17. ^1H NMR spectrum of 2,5-dibromo- α,α' -(1,4-phenylenedimethyldiyl)bis-(2,4,6-trimethylbenzeneacetonitrile).

Figure S18. ^{13}C NMR spectrum of 2,5-dibromo- α,α' -(1,4-phenylenedimethyldiyl)bis-(2,4,6-trimethylbenzeneacetonitrile).

Figure S19. ^1H NMR spectrum of **6**.

Figure S20. ^{13}C NMR spectrum of **6**.

Figure S21. ^1H NMR spectrum of **4'**.

Figure S22. ^{13}C NMR spectrum of **4'**.

Figure S23. ^1H NMR spectrum of **5'**.

Figure S24. ^{13}C NMR spectrum of **5'**.

Figure S25. ^1H NMR spectrum of **6'**.

Figure S26. ^{13}C NMR spectrum of **6'**.

6. 参考文献

1. Martínez-Abadía, M.; Giménez, R.; Ros, M. B. Self-Assembled α -Cyanostilbenes for Advanced Functional Materials. *Adv. Mater.* **2018**, *30*, 1704161.
2. Li, C.; Liu, M.; Pschirer, N. G.; Baumgarten, M.; Müllen, K. Polyphenylene-Based Materials for Organic Photovoltaics. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 6817–6855.
3. Zhao, N.; Li, N.; Zhuang, J. Liu.; Y.; Xiao, Y.; Qin, R.; Li, N. Aggregation-Induced Emission Luminogens with the Capability of Wide Color Tuning, Mitochondrial and Bacterial Imaging, and Photodynamic Anticancer and Antibacterial Therapy. *ACS Appl. Mater.* **2019**, *11*, 11227–11237.

Chapter 3. アクリロニトリル π 共役系分子の共晶化と分子配向・配列に基づく光導波特性の評価

概要: 結晶の機能は分子配向・配列に基づいているため、これらを精密制御すればユニークな機能を持つ分子結晶材料の創出が期待できる。本章では、ピリジン-ヨード間の相互作用に着目した発光性 π 共役系分子を設計・合成し、相互作用を示すリンカー分子と共晶化することで、結晶構造制御を行った。得られた共晶について構造解析と分光測定を行い、共晶の分光機能を明らかにした。その結果、共晶は優れた異方性導波特性を有しており、これらは結晶フレームワーク制御に基づいていることを明らかにした。

1. 導入

結晶中の分子は様々な分子間相互作用によってフレームワークを構築している。相互作用を意図的に分子設計に組み込み、分子の配向・配列を制御することができれば、ユニークな機能を持つ有機結晶材料の創出が可能になる。近年では、光デバイスや電子デバイスにおいて、光やキャリアの輸送閉じ込めといったユニークな機能を発現する様々な有機結晶が報告されている¹⁾。例えば、発光性分子結晶には、結晶の一部分を励起すると結晶端まで光が導波するものがある²⁾。この現象を光導波特性と呼び、減衰係数を算出することで優劣を評価することができる。光導波特性は結晶中の分子が有する遷移双極子モーメントに基づいているため、結晶中の分子配向を精密制御すれば、優れた光導波特性を持つ分子結晶の創出が期待できる。また、一次元的な分子配列を達成すれば、結晶方位によって光導波特性が異なる異方性導波路の実現が期待できる³⁾。この現象は分子の遷移双極子モーメントに対して垂直に光が拡散すると強い再吸収が起こることによって光が導波しない（一方、平行の場合は再吸収が起こらない）ことに基づいており、結果として決まった方向にしか導波しない現象である。しかしながら、ハロゲン相互作用のように弱い分子間引力を利用した有機分子結晶において異方性導波路を実現した例は少ない⁴⁾。このような背景から、結晶工学による自由自在な結晶フレームワークの構築は、共振⁵⁾、レーザー発振⁶⁾、光導波路²⁾といった有機フォトニクスや発光ダイオード⁷⁾、電界効果トランジスタ⁸⁾に代表されるフォトエレクトロニクスの発展において重要な課題となっており、結晶構造の精密制御方法の確立が求められている。

結晶フレームワークを制御する分子間相互作用の中で、我々はヨード-ピリジン間に働く相互作用に着目した。ヨードは σ 結合と逆向き（バックローブ）側に正電荷を帯びた σ ホールを有しており、ルイス酸として働くことが明らかとなっている（Figure 1）⁹⁾。一方、ピリジンは環窒素にローンペアを有しているため、ルイス塩基として働く¹⁰⁾。従って、2つのユニット間には強い方向指向性の酸-塩基相互作用が生じる。これらのユニットを発光性分子に組み込み、結晶化することができれば分子配向・配列の精密制御ができると考えた。

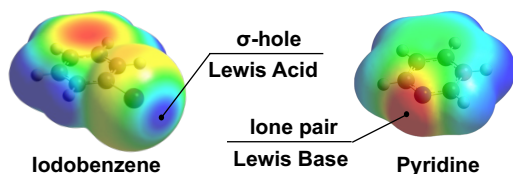


Figure 1. σ -Hole of iodobenzene and lone pair of pyridine to halogen interaction.

結晶材料となる機能性分子を設計するに当たり、剛直性と固体発光性に優れたアクリロニトリルに注目した¹¹⁾。結晶フレームワーク制御に用いるピリジンを2つ導入するため、対称性の高いビスアクリロニトリル骨格を基盤とした分子末端にピリジンを有する π 共役系分子を設計した（Figure 2a）。一方、ハロゲン相互作用を示すリンカー分子は、対称性が高く、ヨードを2つ有する1,4-ジヨードベンゼン誘導体を選択した。 σ ホールの拡大を期待して電子アクセプター性のフルオロで修飾した1,4-diiodotetrafluorobenzeneを採用した（Figure 2b）。これらを1:1の割合で混合して共晶化することで、一次元分子配列を達成した共晶の作製が期待できる（Figure 2c）。

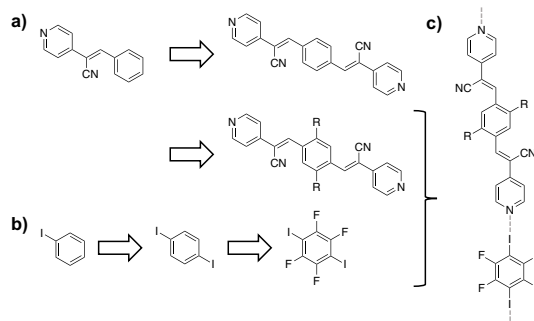


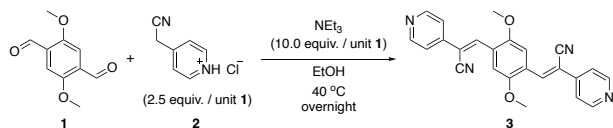
Figure 2. Molecular design of a) π -conjugated molecule based on acrylonitrile and b) Linker molecule. c) Predicted co-crystal structure.

本研究では、剛直なアクリロニトリル骨格にピリジル基を2つ修飾した π 共役系発光性分子を設計・合成し、ジヨードアレーンと共晶化することで、一次元的な分子配向・配列を達成した共晶を作製した。共晶は光導波特性を有していたため、空間分解蛍光スペクトル等を用いて分光特性を調査した。また、配向・配列に基づいた異方性導波特性について評価した。

2. 結果と考察

2-1 アクリロニトリル π 共役系分子の合成: Synthesis of π -conjugated molecule

Knoevenagel 縮合によって目的とするアクリロニトリル π 共役系分子の合成を行った。Triethylamine 存在下、2,5-dimethoxybenzene-1,4-dicarboxaldehyde **1** と 4-pyridylacetonitrile hydrochloride **2** を ethanol 中 40 °C で一晩加熱した結果、反応容器内に固体が析出した。固体を濾過分離して真空乾燥したところ、 π 共役系分子 **3** を収率 89% で単離した（Scheme 1）。 CDCl_3 中室温で ^1H 、 ^{13}C NMR 分光法を用いて分子構造を決定した（FigureS1, S2）。



Scheme 1. Synthesis of π -conjugated molecule **3**.

2-2 π 共役系分子とリンカー分子の共晶化: Co-crystallization of π -conjugated molecule and linker molecule

3 と 1,4-diiodotetrafluorobenzene **4** を dichloromethane に完全に溶解させ、ethanol を加えて室温で攪拌した。析出した固体をメンブレンフィルターで除去し、分散液を調整した (Figure 3a)。室温で分散液中の溶媒を揮発することでロッド状橙色結晶を得た (Figure 3b)。

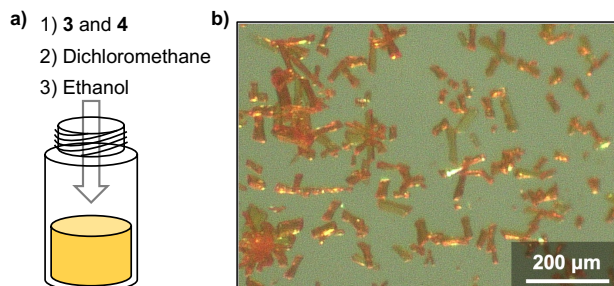


Figure 3. a) Co-crystallization method. b) Microscope image of co-crystals.

2-3 共晶の単結晶 X 線構造解析: Single crystal X-ray structural analysis of co-crystal

共晶に対して単結晶 X 線構造解析を行った (Figure 4)。**3** 単体に注目すると、アクリロニトリル骨格に対してピリジン環の二面角は 16.2° – 17.3° 、中央のベンゼン環の二面角は 12.9° – 13.8° であり、分子全体として平面性が高いことが明らかとなった。分子全体のパッキングに注目したところ、**3** と **4** はそれぞれ結晶中で同一方向に整列しており、乱れ (ディスオーダー) は観察されなかった。また、**3** と **4** はヨード基とピリジル基を介して交互に並んでいることを確認した。N:窒素原子と I:ヨウ素原子の関係性に注目したところ、結晶中の I–N の原子間距離は 2.78 \AA であった。これら原子のファンデルワールス半径は I: 2.15 \AA 、N: 0.92 \AA であることが明らかになっている。よって、原子間距離 (2.780 \AA) よりファンデルワールス半径の和 ($2.15 \text{ \AA} + 0.92 \text{ \AA} = 3.07 \text{ \AA}$) の方が大きいため、I–N 原子間に引力的相互作用が働き、ショートコンタクトとして現れていることが示唆された。また、**4** の C–I 結合に対して N は 179.9° の方向から接近しており、I の σ ホールと N のローンペアが相互作用していると考えられる。従って、ピリジン–ヨードの相互作用を利用し、**3** と **4** の一次元交互配列が達成された共晶の作製に成功したと結論づけた。

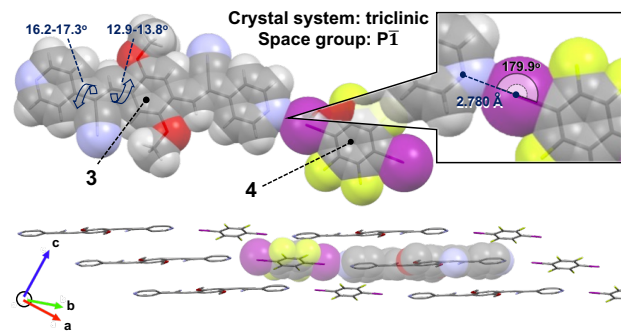


Figure 4. Crystal structure of the co-crystal.

2-4 共晶の分光分析: Spectroscopic analysis of co-crystal

3 の溶液中、共晶、粉末は UV 照射下で発光する様子を観察した (Figure 5a)。励起波長を 365 nm に固定し、それぞれの発光スペクトルを測定して規格化した (Figure 5b)。ジクロロメタン (DCM) 溶液と比較して共晶、粉末では発光スペクトルのレッドシフトが観察された。また、粉末の発光スペクトルと比較して共晶の発光スペクトルはシャープであることが明らかとなった。こ

れは共晶中の **3** の分子運動が強く制限されているためであると考えた。

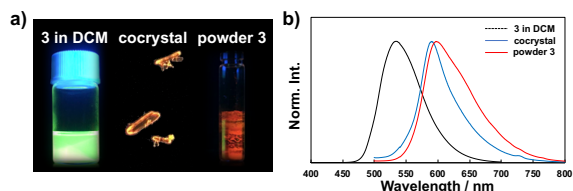


Figure 5. a) Photograph of **3** in dichloromethane (DCM), co-crystal and powder **3** under UV right. b) PL spectra of **3** in DCM, co-crystal and powder **3**.

2-5 DFT 計算: Density functional theory calculation

DFT 計算 (B3LYP / 6-311G) を用いて、単分子の **3** について最適化構造を算出した (Figure 6a)。計算結果から、アクリロニトリルに対してピリジン環の二面角は 21.7° – 23.3° 、中央のベンゼン環の二面角は 4.2° – 7.2° であることが予想され、結晶構造の **3** (16.2° – 17.3° 、 12.9° – 13.8°) と似通っていることが判明した (Figure 6b)。

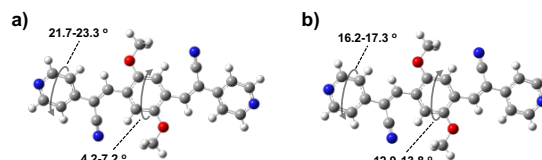


Figure 6. a) Results of structural optimization by density functional theory. b) Energy calculation of **3** in the co-crystal.

2-6 共晶の蛍光異方性: PL anisotropy of co-crystal

空間分解スペクトルを用いて共晶について蛍光異方性測定を行った。共晶の長軸方向と偏向方向が平行になった際に蛍光強度が最大となることが明らかとなった (Figure 7a)。一般に、分子の吸収・発光は、遷移双極子モーメント方向に偏向が入射した際に最大になる。単結晶 X 線構造解析の結果から、共晶の長軸方向に向かって **3** と **4** が交互配列していることが明らかとなっているため、**2** はピリジン–ピリジン方向の遷移双極子モーメントを有していることが予想される (Figure 7b)。

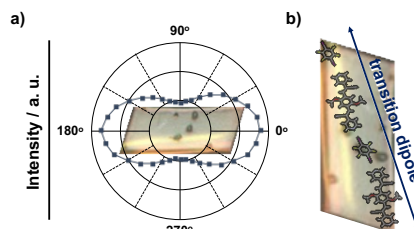


Figure 7. a) Incident polarization angle-dependent PL intensities for the co-crystal. b) Transition dipole orientations in the co-crystal.

2-7 共晶の光導波特性: Optical waveguide properties of co-crystal

3 は溶液、共晶、粉末状態の全てにおいて優れた発光性を示すことを確認した。共晶は発光性分子の配向・配列制御が達成されており、蛍光異方性測定から遷移双極子モーメントの配向が一方であることが明らかとなった。このような共晶は光導波特性が期待できると考えられる。励起源にレーザーを用いて共晶の顕微鏡観察を行った (Figure 8)。ロッド状の共晶に 405 nm のレーザー光源を照射したところ、結晶端に向かって光導波している様子を観察した。そこで、空間分解スペクトルを用いてレーザー照射位置 (励起位置: Ex.) と結晶端 (導波位置: WG) における発光を空間分解蛍光スペクトルとして測定し、光導波特性を調査した。

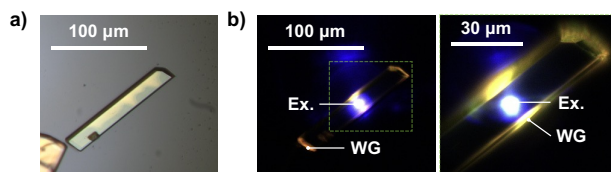


Figure 8. Microscope images of co-crystal a) under ambient light, b) under focused laser beam irradiation.

結晶の短軸方向に向かって、励起位置から導波位置までの距離: D が 28.2, 25.7, 23.4, 21.6, 19.5, 16.8, 14.6, 12.5 μm となる 8 点について空間分解蛍光スペクトルを測定した (Figure 9)。590 nm における励起位置と導波位置の発光強度をそれぞれ I_{Ex} 、 I_{WG} としてモニターし、 D と $I_{\text{WG}} / I_{\text{Ex}}$ の関係をプロットした。関数 $I_{\text{WG}} / I_{\text{Ex}} = A \exp(-\alpha D)$ (A : 定数、 α : 減衰定数) に従ってフィッティングを行なったところ、 $A = 11.09$ 、 $\alpha = 2111 \text{ dB/cm}$ であった。減衰係数の値から、短軸方向の光導波路は再吸収の影響を強く受けていることが示唆された。

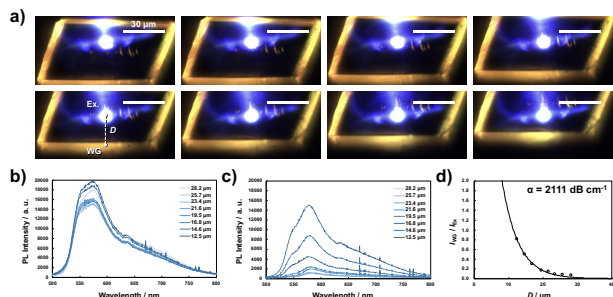


Figure 9. a) Microscope images of co-crystal under focused laser beam irradiation. b) Spatially-resolved PL spectra measured for excitation beam positions at varied D . c) Spatially-resolved PL spectra measured for co-crystal edge. d) The ratios of the intensity $I_{\text{WG}} / I_{\text{Ex}}$ against the distance D fitted with the exponential decay function.

結晶の長軸方向についても同様に測定を行った (Figure 10)。 D が 34.4, 31.3, 29.5, 26.5, 25.3, 24.6 μm となる 6 点について空間分解蛍光スペクトルを測定し、同様に減衰係数を算出したところ、 $A = 1.19$ 、 $\alpha = 52 \text{ dB/cm}$ であった。短軸方向と比較して、減衰係数は非常に小さく、光導波特性に優れていることが示された。

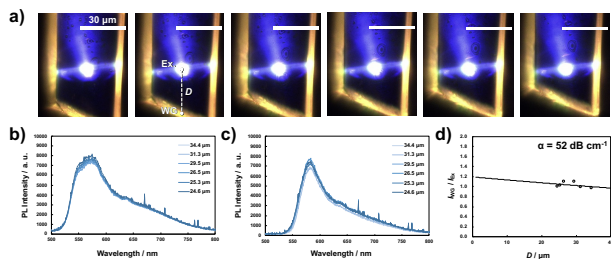


Figure 10. a) Microscope images of co-crystal under focused laser beam irradiation. b) Spatially-resolved PL spectra measured for excitation beam positions at varied D . c) Spatially-resolved PL spectra measured for co-crystal edge. d) The ratios of the intensity $I_{\text{WG}} / I_{\text{Ex}}$ against the distance D fitted with the exponential decay function.

3. 実験項

3-1 化学薬品

2,5-dimethoxybenzene-1,4-dicarboxaldehyde (Sigma-Aldrich), 4-pyridineacetonitrile hydrochloride (Sigma-Aldrich), triethylamine (KANTO co.), 1,4-diiodotetrafluorobenzene (Sigma-Aldrich) はそのまま使用した。溶媒は購入したものをそのまま使用した。

3-2 測定装置

^1H NMR、 ^{13}C NMR の測定には JEOL ECZ400S を使用した。TMS を含む重クロロホルム(KANTO co.)を溶媒に使い、TMS を内部標準に用いて使用した。単結晶 X 線構造解析のデータ収集は、Rigaku/R-Axis RAPID ($\text{CuK}\alpha\lambda = 1.54187 \text{ \AA}$) および Rigaku/XtaLAB Synergy-S/Cu ($\text{CuK}\alpha\lambda = 1.54187 \text{ \AA}$) 回折計を使用した (リガク)。粉末 X 線測定 (PXRD) は -170°C で行った。構造は直接法 (SHELXT) で解き、SHELXL と OLEX2 結晶学ソフトウェアパッケージを使用して F2 上でフルマトリックス最小二乗法により精密化した。X 線回折 (XRD) パターンは、グラファイト単色化 $\text{Cu-K}\alpha$ 線 (X 線波長: 1.5418 \AA) で Rigaku

SmartLab 回折計を使用して測定された。紫外可視吸収スペクトルは、V-650 形分光光度計 (日本分光) で測定した。蛍光スペクトルおよび励起スペクトルは FP-8300 (日本分光) で得た。空間分解蛍光スペクトルは、CCD (検出器: Sony ILX511B linear silicon CCD array) によって記録された分析システム (405 nm UV laser OptoSigma LDU33-405-3.5, micro-PL spectra using a USB400 and a R200-7-UV-VIS probe) により測定された。励起レーザーはバンドパスフィルター (YIF-BA460IFS) でフィルターし、対物レンズ (5 \times , NA=0.15) でマイクロロッドに集光した。集められた発光は分光器 (Lambda Vision SA-100A) に導かれ、CCD (検出器: Hamamatsu photonics S11151-2048 CCD linear image sensor) により記録された。

3-3 計算手法

DFT 計算は Gaussian 03 suite を使用し、それぞれ HF/3-21G および B3LYP/6-311G(d)法による最適化で実施した。フロンティア軌道は GaussView プログラムにより作成した¹²⁾。

3-4 共晶の作製

20 mL スクリュー管中、**3** (10 mg, 0.025 mmol)、**4** (8 mg, 0.020 mmol)、dichloromethane (5 mL) を加えて室温で攪拌し、完全に溶解させた。溶液を攪拌しながら ethanol (1 mL) をゆっくりと滴下して 30 分間室温で攪拌した。析出した固体をメンブレンフィルターで分離除去し、分散液を 20 mL スクリュー管に移した。蓋を開けたまま室温で一晩静置することで目的物であるロッド状橙色結晶を得た。

4. 結論

2 つのピリジン有する発光性 π 共役系分子 **3** の設計・合成を行った。**3** と 1,4-diiodotetrafluorobenzene **4** の共晶作製に成功し、単結晶 X 線構造解析からハロゲン相互作用を介した **3** と **4** の一次元交互配列を確認した。**3** は発光特性に優れており、共晶中では遷移双極子モーメントが共晶長軸方向であることを示唆した。共晶の異方性光導波特性を調査したところ、共晶長軸方向の減衰係数は 52 dB/cm あり、優れた値を示した。これはハロゲン相互作用による結晶構造精密制御に基づいており、結晶フレームワーク制御によって異方性光導波路を実現することに成功した。

5. 付録

Figure S1. ^1H NMR spectrum of **3**.

Figure S2. ^{13}C NMR spectrum of **3**.

Figure S3. Check CIF/PLATON report of cocrystal.

Figure S4. Predicted PL spectra (black) Results of structural optimization by density functional theory. (red) Energy calculation of **3** in the co-crystal.

Figure S5. Powder X-ray diffraction pattern of co-crystal.

Figure S6. DSC chart of co-crystal.

6. 参考文献

- (a) Chandrasekar, N.; Basak, S.; Mohiddon, M. A.; Chandrasekar, R. Planar Active Organic Waveguide and Wavelength Filter: Self-Assembled meso-Tetratolylporphyrin Hexagonal Nanosheet. *ACS Appl. Mater.* **2014**, *6*, 1488-1494. (b) Wang, K.; Zhang, W.; Gao, Z.; Yan, Y.; Lin, X.; Dong, H.; Zhang, C.; Yao, J.; Zhao, Y.-S. Stimulated Emission-Controlled Photonic Transistor on a Single Organic Triblock Nanowire. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 13147-13150. (c) Annadhasan, M.; Agrawal, A. R.; Bhunia, S.; Pradeep, V. V.; Zade, S. S.; Reddy, C. M.; Chandrasekar, R. Mechanophotonics: Flexible Single-Crystal Organic Waveguides and Circuits. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 13852-13858. (d) Jia, J.; Cao, X.; Ma, X.; De, J.; Yao, J.; Schumacher, S.; Liao, Q.; Fu, H. Circularly polarized electroluminescence from a single-crystal organic microcavity light-emitting diode based on photonic spin-orbit interactions. *Nat. Commun.* **2022**, *10*, 1038. (e) Ye, Y.; Qi, B. L.; Li, T.; Yin, Q.; Zhang, Y.; Xie, C. Flexible Optical Waveguides in Heterocyclic Schiff Base Self-Assembled Hydrogen-Bonded Solvates. *Cryst. Growth Des.* **2023**, *23*, 1403-1411.
- (a) Li, Z.-Z.; Tao, Y.-C.; Wang, X.-D.; Liao, L.-S. Organic Nanophotonics: Self-Assembled Single-Crystalline Homo-/Heterostructures for Optical Waveguides. *ACS Photonics*, **2018**, *5*,

- 3763-3771. (b) Zhau, M.-P.; Fei, X.-Y.; Tao Y.-C.; Fan, J.; Wang, X.-D.; Xie, W.-F.; Liao, L.-S. In Situ Construction of One-Dimensional Component-Interchange Organic Core/Shell Microrods for Multicolor Continuous-Variable Optical Waveguide. *ACS Appl. Mater.* **2019**, *11*, 5298–5305. (c) Wang, J.; Zhang, S.; Xu, S.; Li, A.; Li, B.; Ye, L.; Geng, Y.; Tian, Y.; Xu, W. Morphology-Dependent Luminescence and Optical Waveguide Property in Large-Size Organic Charge Transfer Cocrystals with Anisotropic Spatial Distribution of Transition Dipole Moment. *Adv. Optical Mater.* **2020**, *8*, 1901280. (d) Annadhasan, M.; Karothu, D. P.; Chinnasamy, R.; Catalano, L.; Ahmed, E.; Ghosh, S.; Naumov, P.; Chandrasekar R. Micromanipulation of Mechanically Compliant Organic Single-Crystal Optical Microwaveguides. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 13821-13830
3. (a) Heng, L.; Wang, X.; Tian, D.; Zhai, J.; Tang, B.; Jiang, L. Optical Waveguides Based on Single-Crystalline Organic Micro-Tiles. *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 4716-4720. (b) Han, X.; Lei, Y.; Liao, Q.; Fu, H. Color- and Dimension-Tunable Light-Harvesting Organic Charge-Transfer Alloys for Controllable Photon-Transport Photonics. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 3037-3046.
4. (a) Zhuo, M.-P.; Tao, Y.-C.; Wang, X.-D.; Wu, Y.; Chen, S.; Liao, L.-S.; Jiang, L. 2D Organic Photonics: An Asymmetric Optical Waveguide in Self-Assembled Halogen-Bonded Cocrystals. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 11300-11304. (b) Liu, Y.; Hu, h.; Xu, L.; Qiu, B.; Liang, J.; Ding, F.; Wang, K.; Chu, M.; Zhang, W.; Ma, M.; Yang, X.; Zhao, Y. S. Orientation-Controlled 2D Anisotropic and Isotropic Photon Transport in Co-crystal Polymorph Microplates. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 4456-4463.
5. (a) Zhang, H.; Lin, D.-Q.; Li, B.; Liu, H.-F.; Wang, S.-S.; Wang, Y.-X.; Sun, M.-L.; Lin, Z.-Q.; Yan, Y.; Yu, M.-N.; Xie, L.-H.; Huang, W. Organic Micro-/Nanocrystals of SFX-Based Attractor – Repulsor Molecules with the Feature of Crystal-Induced Luminescence Enhancement. *J. Phys. Chem. C*, **2021**, *125*, 6249-6259. (b) Zhao, S.; Yamagishi, H.; Oki, Osamu.; Ihara, Y.; Ichiji, N.; Kubo, A.; Hayashi, S.; Yamamoto Y. Mechanically Flexible and Optically Tunable Organic Crystal Resonator. *Adv. Optical Mater.* **2022**, *10*, 2101808. (c) Pradeep, V. V.; Chandrasekar, R. Micromanufacturing of Geometrically and Dimensionally Precise Molecular Single-Crystal Photonic Microresonators via Focused Ion Beam Milling. *Adv. Optical Mater.* **2022**, *10*, 2201150.
6. Kuehne, A. J. C.; Gather, M. Organic Lasers: Recent Developments on Materials, Device Geometries, and Fabrication Techniques. *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 12823-12864.
7. Jung, H.; Kang, S.; Sim, Y.; Jung, M.; Wakamiya, A.; Lee, J.-H.; Park, J. Single crystal structure and electroluminescence efficiency of blue fluorescence OLED emitters using triple core chromophores. *Org. Electron.* **2019**, *73*, 261-265.
8. (a) Liu, J.; Zhang, H.; Dong, H.; Meng, L.; Jiang, L.; Jiang, L.; Wang, Y.; Yu, J.; Sun, Y.; Hu, W.; Heeger, A. J. High mobility emissive organic semiconductor. *Nat. Commun* **2015**, *6*, 10032. (b) Zhao, G.; Dong, H.; Liao, Q.; Jiang, Jun.; Luo, Y.; Fu, H.; Hu, W. Organic field-effect optical waveguides. *Nat. Commun* **2018**, *9*, 4790.
9. Ibrahim, N.; Loumagne, M.; Allain, M.; Frère, P. Enhancing luminescence in the solid state and varying the luminescence colour by manipulating halogen interactions in furan-cyanovinyl derivatives. *Dyes Pigm.* **2022**, *207*, 110698.
10. (a) Zhu, W.; Zhu, L.; Sun, L.; Zhen, Y.; Dong, H.; Wei, Z.; Hu, W. Uncovering the Intramolecular Emission and Tuning the Nonlinear Optical Properties of Organic Materials by Cocrystallization., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 14023-14027. (b) Chen, T.; Jiang, H.-B.; Jiang, K.-B.; Hu, D.-L.; Cai, L.-Z.; Wang, M.-S.; Guo, G.-C. Photochromic Semiconductive Hydrogen-Bonded Organic Framework (HOF) with Broadband Absorption. *ACS Appl. Mater.* **2022**, *14*, 11619-11625.
11. (a) Martínez-Abadía, M.; Giménez, R.; Ros, M. B. Self-Assembled α -Cyanostilbenes for Advanced Functional Materials. *Adv. Mater.* **2018**, *30*, 1704161. (b) Mamada, M.; Nakanotani, H.; Adachi, C. Amplified spontaneous emission from oligo(p-phenylenevinylene) derivatives. *Mater. Adv.* **2021**, *2*, 3906-3914.
12. Gaussian 03, Revision C.02, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, and J. A. Pople, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004.

Chapter 4. 総括

本論文では、分子間相互作用に基づく結晶フレームワークの構築を目標とし、機能性分子についてハロゲン相互作用を用いた結晶工学を行った。また、発光性 π 共役系分子の配向・配列制御によって、異方性導波特性を示す分子結晶の合成法の一つを示した。

Chapter 1 では、代表的な有機デバイスである発光ダイオードや電界効果トランジスタ、太陽電池分野において、 π 共役系分子固体材料の研究が盛んに進められていることを示した。分子結晶材料においては、キャリアやフォトンの異方的な伝搬や興味深い相転移挙動が見出されてきた。これらの特性は π 共役系分子固有の性質に加えて、結晶中の分子配向・配列に基づいている。このような背景から、結晶構造を精密制御する方法を確立することが重要な課題であることを示した。

Chapter 2 では、弱い分子間相互作用であるハロゲン相互作用 (σ ホール-lone pair) に注目した発光性 π 共役系分子の設計・合成を行い、分光特性を調査した。固体発光性に優れたアクリロニトリル骨格を基盤として、lone pair を有するピリジンを 2 つ導入した Lewis 塩基性 π 共役系分子を設計した。設計した π 共役系分子は Knoevenagel 縮合と Stille クロスカップリングによって合成することが可能であることを示した。合成した π 共役系分子は、高い発光性を有することが期待されるため、分光測定を行った。その結果、溶液中において分子骨格に対応した発光バンドを示すことを明らかにした。

Chapter 3 では、Lewis 塩基性 π 共役系分子とジヨードベンゼン誘導体を用いて分子配向・配列を制御した共晶の作製方法と異方性導波特性について示した。配向・配列を制御するためのユニット (ピリジン) を有する発光性 π 共役系分子を設計し、Knoevenagel 縮合によって目的物を合成した。ピリジンと相互作用が期待できる 1,4-ジヨードテトラフルオロベンゼンと有機溶媒中、物質質量比 1:1 で共晶化した結果、ロッド状橙色結晶を得た。橙色結晶の単結晶 X 線構造解析結果から、 π 共役系分子とジヨードベンゼン誘導体の一次元的な交互配列が達成されていることを確認した。この共晶について空間分解蛍光スペクトルを測定したところ、共晶の長軸方向に対して優れた光導波機能を有していることが判明した。単結晶 X 線構造解析と蛍光異方性の結果から、光導波機能は遷移双極子モーメントの様な配列に基づいていることを示した。

設計した分子を用いて目標とする結晶構造制御を達成し、固体発光性に加えて光導波機能を付与することに成功した。この手法を応用することで、一次元的な配列だけでなく、二次元、三次元的な分子結晶構造の制御が可能になると考えられる。Lewis 塩基性官能基を有する分子に対して、結晶構造を制御する際にハロゲン相互作用が有効であることを示した。

研究業績

学会発表

1. 中林真宏、伊藤亮孝、林正太郎「 α 位にニトロ基を有する β -ジケチミネートの合成と物性」、日本化学会中国四国支部大会高知大会、日本化学会中国四国支部、2021 年 11 月 13 日
2. 中林真宏、林正太郎「ハロゲン相互作用を利用した β -ジケチミネートの結晶成長」、日本化学会第 102 春季年会、日本化学会、2022 年 3 月 23 日
3. 中林真宏、松尾匠、林正太郎「アクリロニトリル π 共役系分子の共晶化:配向性制御に基づく光導波特性」、第 30 回有機結晶シンポジウム、有機結晶部会、2022 年 11 月 5 日
4. 中林真宏、松尾匠、林正太郎「Lewis 塩基性 π 共役系分子の合成と共晶化による光機能性有機結晶の創成」、第 18 回バイオオプティクス研究会、バイオオプティクス研究会、2022 年 12 月 17 日
5. 中林真宏、松尾匠、林正太郎「含窒素 Lewis 塩基性 π 共役系分子の合成設計に基づく多成分系分子結晶の創成と光機能」、日本化学会第 103 春季年会、日本化学会、2023 年 3 月 24 日

学術論文

1. Yamauchi, H.; Nakabayashi, M.; Kawada, M.; Hino, Y.; Inayama, S.; Tanikubo, H.; Hayashi, S. Synthesis of Acrylonitrile Side Chain-appended π -Conjugated Polymers by a Suzuki Cross-coupling Polycondensation and a Knoevenagel Condensation, and Their Optical Properties. *Adv. Mater.* **2022**, 3, 3835-3841.
2. Nakabayashi, M.; Nishiwaki, N.; Ito, A.; Hayashi, S.; Iwai, K. Efficient Synthesis of α -Nitro- β -Dialdimine Ligands via Equilibrium-Controlling Approach. *Tetrahedron Lett.* **2022**, 102, 153948.
3. Yoshino, Y.; Nakabayashi, M.; Hayashi, S. BF_3 -Assisted Insolubilization Switching toward Bilayer π -Conjugated Polymer Film. *React. Funct. Polym.* **2023**, 186, 105554.

謝辞

修士論文を執筆するにあたり、研究の進め方や文書校正等の様々なご指導をいただいた高知工科大学環境理工学群准教授林正太郎先生に深謝する。光化学や結晶学に関する知見をいただいた同専攻助教松尾匠博士に感謝の意を表す。同研究室所属の樋野優人くんをはじめとする後輩には日頃から激励をいただいた。ここに感謝の意を表す。