

お椀型に曲がった分子を積み重ねて平面化する ～超近接化による分子変形の実現～

【本研究のポイント】

- ・ ノルコロール^{注1)}白金錯体というお椀型構造をもった反芳香族分子^{注2)}を創製した。
- ・ 三つの分子が積み重なることで中央の分子が本来は不安定な平面構造へと変形した。
- ・ 平面構造が分子間相互作用によって安定化されていることを解明した。

【研究概要】

国立大学法人東海国立大学機構 名古屋大学大学院工学研究科の忍久保 洋 教授らの研究グループは、お椀型の反芳香族分子を創製し、固体中では三つの分子が積み重なることで、中央に挟まれた分子が平面構造に変形することを発見しました。更に、名古屋大学大学院理学研究科 フン クアン准教授との共同研究により、本来は不安定な平面構造が、分子間に働く相互作用によって安定化されていることを解明しました。

お椀型の π 共分子^{注3)}は平面構造を経て高速に反転運動することが知られていましたが、この平面構造は不安定であり、それを観測することは困難でした。今回、ノルコロール白金錯体という新しいお椀型の反芳香族分子を用いることにより、お椀型構造だけでなく平面構造を観測することに成功しました。

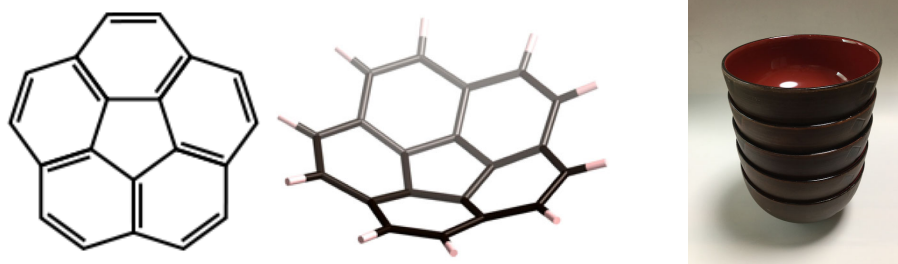
このことは、ノルコロール分子どうしにお椀型構造を平面構造へと変形させるほど強い相互作用が働くことを示すものです。分子間の相互作用によって、 π 共役分子の超近接化が達成できれば、有機半導体^{注4)}材料が高性能化され、より低電圧で駆動する有機トランジスタの実現につながると期待されます。

本研究成果は、2022年9月9日午前0時（日本時間）付アメリカ科学雑誌「Cell Reports Physical Science」オンライン版に掲載されました。

【研究背景と内容】

ナフタレンやアントラセンなどの π 共役分子は、有機半導体など身の回りで役立つ物質の基本骨格です。また、お椀型に曲がった π 共役分子は、固体中に並べた場合に平面 π 共役分子とは異なる配列をとるため、材料の性能が向上したり、特異な物性が発現したりすると期待されています（図1）。

図1. お椀型 π 共役分子

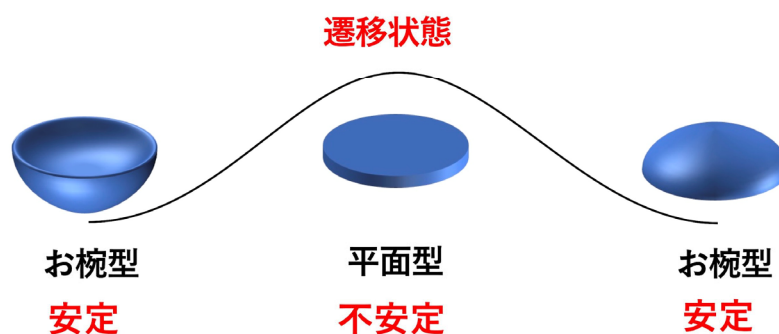


コラニユレン

お椀型分子は一定の方向で積み重なりやすい

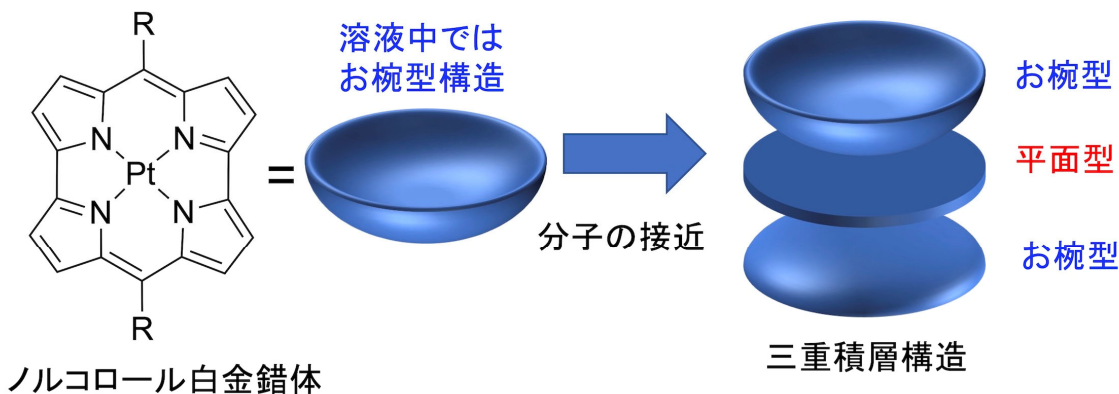
お椀型の曲面 π 共役分子は平面構造を経て、凹面と凸面がペコペコと高速に反転運動することが知られています（図2）。この平面構造は遷移状態^{注5)}であり、エネルギーの高い不安定な状態です。お椀型分子が反転する際には、遷移状態を一瞬で通り抜けるため、平面構造を観測することは困難です。

図2. お椀型分子の反転運動



今回の研究では、ポルフィリン^{注6)}の一種であるノルコロールという反芳香族分子に白金を組み合わせ、ノルコロール白金錯体という分子を合成しました。そして、この化合物が溶液中ではお椀型構造をもつことを明らかにしました。しかし、固体中では、平面構造の分子が二つのお椀型の分子にサンドイッチされた三重積層状態になることを発見しました（図3）。すなわち、安定なお椀型構造に加えて、通常は観測されない遷移状態の構造である平面構造の観測に成功したことになります。また、白金どうしの距離は2.6 オングストローム^{注7)}であり、分子どうしが極めて接近していることも分かりました。

図3. お椀型分子の平面化



更に、なぜ本来は不安定な平面構造を観測することができたのかを解明するため、量子化学計算を駆使して研究を進めました。その結果、ノルコロール分子の間に働く分散力^{注8)}に加え、白金どうしの相互作用によって平面構造を含む三重積層構造が安定化されていることを解明しました。

【成果の意義】

反芳香族分子は不安定であるため合成が難しく、その性質には未解明の部分が多く残されています。今回の成果は、反芳香族分子の特異な性質の一端を明らかにするものであり、お椀型 π 共役分子が平面へと変形するほど、強い相互作用が分子の間に働きうることを示すものです。分子間に働く引力的な相互作用によって、 π 共役分子の超近接化が達成できれば、有機半導体材料の高性能化が達成され、より低電圧で駆動する有機トランジスタの実現につながると期待されます。

本研究は、文部科学省科学研究費助成事業（学術変革領域研究（A）「高密度共役の科学：電子共役概念の変革と電子物性をつなぐ」（2020～2024年度）および日本学術振興会科学研究費助成事業（基盤研究（S）「反芳香族化学の革新」（2022～2026年度）の支援のもとで行われたものです。

【用語説明】

注1) ノルコロール：

ポルフィリンに類似した構造をもつ反芳香族分子。ノルコロールの中心部に金属原子を挿入することができ、今回の分子は白金原子をもっている。

注2) 反芳香族分子：

芳香族化合物と同様、多くの二重結合がつながった環状構造をもつ有機化合物であるが、芳香族化合物とは二重結合の数が異なるため、その性質も芳香族化合物とは大きく異なる。

注3) π 共役分子 :

多くの二重結合がつながった環状構造をもつ有機化合物。光を吸収したり発光したり電気を流したりする性質をもつ。有機トランジスタ、有機太陽電池、有機 EL において本質的に重要な有機材料。

注4) 有機半導体 :

半導体特性を示す π 共役分子。

注5) 遷移状態 :

化学反応や分子運動において途中に経由するエネルギーの高い不安定な状態。

注6) ポルフィリン :

血液中のヘムや葉緑素中のクロロフィルの基本骨格となる芳香族化合物。

注7) オングストローム :

長さの単位。1 オングストローム=1 億分の 1 cm。

注8) 分散力 :

分子が持っている電子の一時的な偏りが原因となって生じる分子間の引力的な相互作用。

【論文情報】

雑誌名 : Cell Reports Physical Science

論文タイトル : Planarization of a Bowl-Shaped Molecule by Triple-Decker Stacking
(三重積層によるお椀型分子の平面化)

著者 : Hiroyuki Kawashima (名大院卒), Norihito Fukui (名大講師), Quan Manh Phung (名大准教授), Takeshi Yanai (名大教授), and Hiroshi Shinokubo (名大教授)

DOI: 10.1016/j.xcrp.2022.101045

URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2666386422003393?via%3Dihub>