

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 9 日現在

機関番号：13901

研究種目：新学術領域研究(研究領域提案型)

研究期間：2012～2016

課題番号：24109007

研究課題名(和文)電子欠損型感応性 電子系の構築と機能

研究課題名(英文)Development and function of electron-deficient stimuli-responsive pi-electron materials

研究代表者

山口 茂弘(Yamaguchi, Shigehiro)

名古屋大学・物質科学国際研究センター(WPI)・教授

研究者番号：60260618

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 24,700,000円

研究成果の概要(和文)：カルボカチオンと等電子構造である3配位ホウ素を、骨格に組み込むことにより、特異な反応性、光物性、電子特性を示す電子欠損型 電子系の創出に取り組んだ。フォトクロミック機能を有する新たなホウ素化合物の開発や、ホウ素ドーパドグラフェンの一連のモデル化合物の合成と物性評価に成功した。特に後者で得られた平面性ホウ素 電子系をメソゲンに用いることにより、両極性電荷輸送特性をもつカラムナー液晶を開発した。

研究成果の概要(英文)：Various types of boron-containing functional pi-electron materials have been developed, which exhibit intriguing reactivity as well as photophysical and electronic properties due to the electron-deficient character of the tricoordinate boron isoelectronic with a carbenium ion. For example, we have discovered two new photoreaction modes of organoboranes. We have also successfully prepared a series of planarized boron-containing pi-electron materials as the models of boron-doped graphenes. In particular, we have prepared a columnar liquid crystalline material with ambipolar charge carrier transporting properties using a planarized triphenylborane as a mesogen.

研究分野：合成化学

キーワード：ホウ素化合物 電子系 有機エレクトロニクス 光反応 蛍光

1. 研究開始当初の背景

π 共役骨格は、分子性の光・電子機能発現の根源であり、優れた機能性分子を開発するには、秀逸な基本骨格の創出が鍵となる。そのための有用な手法の一つとして挙げられるのが、 π 共役骨格へのホウ素の導入である。空の p 軌道もつホウ素を π 電子系に組み込むことで、高い電子受容性の電子構造を実現できるし、また、ホウ素の Lewis 酸性に着目すると、Lewis 塩基との錯形成にともなうホウ素の配位数変化の利用により、化学吸着能やアニオンセンサーとしての機能を骨格に付与できる。このような潜在性をもつ化合物群の化学をさらに発展させるには、基礎学術的視点から反応性や物性、刺激応答性についての理解の深化を図るとともに、高度な安定化を図り、機能性材料として応用の可能性を追究すること必要である。

2. 研究の目的

カルボカチオンと等電子構造である 3 配位ホウ素を 共役骨格に組み込むことにより、電子欠損型 電子系の創出が可能となる。本研究では、一連の電子欠損型含ホウ素 電子系の合成と安定化に取り組み、この感応性化学種の分子性機能の追究を目的とした。

3. 研究の方法

電子欠損型 π 電子系への光機能の付与のための光反応性の探求においては、カルボカチオンと 3 配位ホウ素の等電子性に着目した分子系の設計と理解を基軸とした。また、半導体特性や固体発光に焦点を当てた有機電子材料の開発では、分子間相互作用の制御が重要な要素となるが、従来のホウ素化合物の安定化の常識では、かさ高い置換基でホウ素を保護する必要があり、この分子設計では分子間の相互作用の最適化は難しいという問題があった。これに対して我々は最近、立体保護基がなくても、ホウ素を含む π 共役骨格を平面構造に強固に固定することで十分な安定化が得られることを見いだしている[1]。本研究では、この設計指針を基軸にいくつかの新規な分子を案出し、その合成と機能性を追究することとした。

4. 研究成果

(1) トリアリールボラン類の [1,6]シグマトロピー光反応の開拓

三配位ホウ素化合物の特異な光反応として、我々はごく最近、ボラ-Nazarov 環化反応を発見した[2]。この反応の一般性を検討するためジメチルボリル置換チオフェンを用いて光反応を行ったところ、ボラ-Nazarov 環化反応は進行せず、まったく異なる反応が進行することを見出した。分光化学的手法と単結晶 X 線結晶構造により生成物を同定したところ、メチル基のメチル基の C-H 結合がチオフェン環の二重結合に対して形式的に *syn* 付加したスピロ構造をもつボラインダ

ンが良好な収率で得られることがわかった。この反応は基質一般性が高く、チオフェン環の代わりに他のアリール基をもつ誘導体でも進行した。理論および実験的な反応機構の検討により、本反応は、1) 光励起状態での [1,6]シグマトロピー転位によるメチル基上の水素原子の転位と、続く 2) 基底状態での双性イオン型中間体の炭素-炭素結合反応という 2 段階で進行していることがわかった。以上の結果は、ホウ素とカルボカチオンの等電子性に基づく新たな反応性を示すものであり、単純な三配位ホウ素化合物の新たな光機能性の発掘の基礎知見となる結果である。

(2) 発光性平面トリアリールボランの開発

新たな発光性ホウ素 電子系の基本骨格として 7 員環ボレピンに着目した。この骨格は 6 電子系で芳香族性をもつ。この骨格の安定化と高効率発光を目指し、ホウ素上のアリール基とジベンゾボレピンとを平面固定した誘導体の合成を行った。分子内 Friedel-Crafts 環化反応により得られた標的化合物は、空気や水に対する安定性とフッ化物イオンやピリジン誘導体などの Lewis 塩基との錯形成を可能とする Lewis 酸性を兼ね備えた骨格であることがわかった。さらに、この化合物は、THF 溶液中で強い青色蛍光(429 nm, $\phi_F = 0.64$)を示した。さらに、ホウ素上のアリール基として、電子供与性の 4-(ジフェニルアミノ)フェニル基を導入した誘導体に至っては、溶媒の極性に伴い青色から橙色の蛍光を示し、かつ何れの溶媒中でも $\phi_F > 0.9$ 以上の強い蛍光を示すことを明らかにした。

(3) 電子輸送性平面ホウ素 電子系の開発

含ホウ素 電子系化合物は、ホウ素の空の p 軌道に由来した優れた電子受容性をもつことから、有機エレクトロニクスにおける電子輸送材料として期待がもたれる化合物群である。しかし、これまでは三配位ホウ素の本質的な反応性の高さから、かさ高い置換基の導入が必要であり、これが固体状態での効率的な電荷輸送を妨げる原因の一つとなっていた。本研究において、我々は、すでに合成している平面固定トリフェニルボランの共役をチオフェンあるいはピチオフェン骨格を用いて拡張した化合物を新たに合成し、有機 EL(エレクトロルミネセンス)デバイスへの応用を試みた。これらの化合物は、溶液状態で青色あるいは緑色の強い蛍光を示し、優れた酸化還元特性を示した。また、高い熱的安定性を有し、これらを電子輸送層として用いた有機 EL デバイスを作製したところ、ピチオフェン誘導体が、有機 EL の電子輸送兼発光材料として広く用いられている Alq₃ に匹敵する性能を示すことを見出した。

(4) 両極性半導体特性をもつカラムナーホウ素 電子系液晶の開発

我々はこれまでに、平面固定化トリフェニ

ルボランの合成を達成し、この化合物が、ホウ素周りの立体保護無しでも十分に高い安定性をもつことを示してきた。この骨格の最大の特徴は平面構造にある。従来のプロペラ型構造のトリアリールボランでは、分子がカラムナー状にスタックして積み上がった構造の形成は当然難しいと思われてきたが、今回、この平面骨格を用いて液晶にすることによりその形成に成功した。周辺に長鎖アルキル基をもつアリール基で三方向に共役骨格を拡張することにより、分子はヘキサゴナルカラムナー相を室温を含む温度範囲で形成した。このディスク状液晶の電荷移動度をTOF法により測定したところ、正孔、電子ともに輸送する両極性電荷輸送性を示すことが明らかとなった。トリアリールボラン骨格をメソゲンに用いた初めてのカラムナー液晶である。

(5) 部分的に構造固定した平面ホウ素電子系の開発とそのLewis塩基錯体の光解離挙動の発見

三配位ホウ素を含む平面電子系は、ホウ素の空軌道に由来したルイス酸性を示し、含窒素ヘテロ環などの非共有電子対をもつ分子とルイス酸塩基対を形成する。近年、分子内にホウ素-窒素配位結合をもつp共役化合物の特異な光反応性が報告され、新たなフォトクロミック材料としての期待が高まっている。一方で、それらの変化は主にホウ素-炭素結合の転位によるものであり、ホウ素-窒素結合の切断は起こらない。これに対して我々は、平面固定されたトリナフチルボランを新たに合成し、そのピリジン錯体の光物性を詳細に検討したところ、光励起状態においてトリナフチルボランとピリジンへ解離するという、ホウ素-窒素配位結合を有するルイス酸塩基対の新たな光反応性を見出した。この反応は、等電子構造であるトリアリールメタンロイコ色素の光照射によるカルボカチオンの生成に類似している。部分的な縮環構造をもつ平面固定トリナフチルボランは当研究室でこれまでに合成した平面固定ボランに比べて高いルイス酸性をもち、室温でもピリジンと錯体を形成する。ピリジン錯体は、光励起により錯体からの蛍光と解離した三配位の状態からの二重発光性を示す。また、ルイス塩基性を変えたピリジン誘導体との錯体の検討を行ったところ、光解離の挙動はルイス塩基性に大きく依存することを見出した。この知見は、平面電子系の動的な機能性の付与において重要な知見である。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計18件)

1. V. M. Hertz, N. Ando, M. Hirai, M. Bolte, H.-W. Lerner, S. Yamaguchi, M. Wagner, “Steric Shielding vs Structural Constraint in a Boron-Containing Polycyclic Aromatic Hydrocarbon”, *Organometallics*, ASAP (2017). (査読有)
[DOI: 10.1021/acs.organomet.6b00800]
2. K. Matsuo, S. Saito, S. Yamaguchi, “A Soluble Dynamic Complex Strategy for the Solution-Processed Fabrication of Organic Thin-Film Transistors of a Boron-Containing Polycyclic Aromatic Hydrocarbon,” *Angew. Chem. Int. Ed.*, **55**, 11984-11988 (2016). (査読有)
[DOI: 10.1002/anie.201605221]
3. H. Iwahara, T. Kushida, S. Yamaguchi, “A Planarized 9-Phenylanthracene: A Simple Electron-Donating Building Block for Fluorescent Materials”, *Chem. Commun.*, **52**, 1124-1127 (2016). *Highlighted as a Inside Cover and in SYNFACTS*. (査読有)
[DOI: 10.1039/C5CC08259E]
4. S. Kawai, S. Saito, S. Osumi, S. Yamaguchi, A. S. Foster, P. Spijker, E. Meyer, “Atomically-Controlled Substitutional Boron-Doping of Graphene Nanoribbons”, *Nat. Commun.*, **6**, 8098 (2015). (査読有)
[DOI: 10.1038/ncomms9098]
5. H. Oshima, A. Fukazawa, T. Sasamori, S. Yamaguchi, “A Nonaromatic Thiophene-fused Heptalene and Its Aromatic Dianion”, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **54**, 7636-7639 (2015). (査読有)
[DOI: 10.1002/anie.201501790]
6. C.-M. Chou, S. Nobusue, S. Saito, D. Inoue, D. Hashizume, S. Yamaguchi, “Highly Bent Crystals Formed by Restrained π -Stacked Columns Connected via Alkylene Linkers with Variable Conformations”, *Chem. Sci.*, **6**, 2354-2359 (2015). (査読有)
[DOI: 10.1039/C4SC03849E]
7. A. Fukazawa, H. Oshima, S. Shimizu, N. Kobayashi, S. Yamaguchi, “Dearomatization-Induced Transannular Cyclization: Synthesis of Electron-Accepting Thiophene-S, S-Dioxide-Fused Biphenylene”, *J. Am. Chem. Soc.*, **136**, 8738-8745 (2014). (査読有)
[DOI: 10.1021/ja503499n]

8. K. Matsuo, S. Saito, S. Yamaguchi, “Photodissociation of B–N Lewis Adducts: A Partially Fused Trinaphthylborane with Dual Fluorescence”, *J. Am. Chem. Soc.*, **136**, 12580-12583 (2014). (査読有)
[DOI: 10.1021/ja506980p]
9. T. Kushida, C. Camacho, A. Shuto, S. Irle, M. Muramatsu, T. Katayama, S. Ito, Y. Nagasawa, H. Miyasaka, E. Sakuda, N. Kitamura, Z. Zhou, A. Wakamiya, S. Yamaguchi, “Constraint-induced Structural Deformation of Planarized Triphenylboranes in the Excited State”, *Chem. Sci.*, **5**, 1296-1304 (2014). *Highlighted as a Cover*. (査読有)
[DOI: 10.1039/C3SC52751D]
10. Neue, A. Wakamiya, R. Fröhlich, B. Wibbeling, S. Yamaguchi, E.-U. Würthwein, “Modification and Unexpected Reactivity of 2-Borylbenzaldimines: Acylated and Silylated Derivatives as Well as Dimeric Compounds”, *J. Org. Chem.*, **78**, 11747-11755 (2013). (査読有)
[DOI: 10.1021/jo401748d]
11. C. Glotzbach, U. Kauscher, J. Voskuhl, N. S. Kehr, M. Stuart, R. Fröhlich, H. Galla, B. J. Ravoo, K. Nagura, S. Saito, S. Yamaguchi, E.-U. Würthwein, “Fluorescent Modular Boron Systems based on NNN- and ONO-Tridentate Ligands: Self-Assembly and Cell Imaging”, *J. Org. Chem.*, **78**, 4410-4418 (2013). (査読有)
[DOI: 10.1021/jo4003745]
12. A. Shuto, T. Kushida, T. Fukushima, H. Kaji, S. Yamaguchi, “ π -Extended Planarized Triphenylboranes with Thiophene Spacers”, *Org. Lett.*, **15**, 6234-6237 (2013). (査読有)
[DOI: 10.1021/ol403084x]
13. T. Kushida and S. Yamaguchi, “A Radical Anion of Structurally Constrained Triphenylborane”, *Organometallics*, **32**, 6654-6657 (2013). (査読有)
[DOI: 10.1021/om400560u]
14. T. Kushida, S. Yamaguchi, “Boracyclophanes: Modulation of the σ/π Character in Boron-Benzene Interactions”, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **52**, 8054-8058 (2013). (査読有)
[DOI: 10.1002/anie.201303830]
15. C. Dou, S. Saito, S. Yamaguchi, “A Pentacoordinate Boron-Containing π -Electron System with Cl–B–Cl Three-Center Four-Electron Bonds”, *J. Am. Chem. Soc.*, **135**, 9346-9349 (2013). (査読有)
[DOI: 10.1021/ja404724f]
16. A. Iida, S. Saito, T. Sasamori, and S. Yamaguchi, “Borylated Dibenzoborepin Synthesized via Skeletal Rearrangement and its Photochromism Based on Bora-Nazarov Cyclization”, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **52**, 3760-3764 (2013). *Highlighted in SYNFACTS*. (査読有)
[DOI: 10.1002/anie.201210236]
17. A. Fukazawa, H. Oshima, Y. Shiota, S. Takahashi, K. Yoshizawa, and S. Yamaguchi, “Thiophene-Fused Bisdehydro[12]annulene that Undergoes Transannular Alkyne Cycloaddition Either by Light or Heat”, *J. Am. Chem. Soc.*, **135**, 1731-1734 (2013). *Highlighted in SYNFACTS*. (査読有)
[DOI: 10.1021/ja3126849]
18. T. Taniguchi, J. Wang, S. Irle, and S. Yamaguchi, “TICT Fluorescence of N-borylated 2,5-Diarylpyrroles: A Gear Like Dual Motion in the Excited State”, *Dalton Trans.*, **42**, 620-624 (2013). (査読有)
[DOI: 10.1039/C2DT32134C]

〔学会発表〕(計21件)

1. 安藤幹規, 大城宗一郎, 山口茂弘, “ジベンゾアザボリンにおける構造固定化の物性に及ぼす効果”, 日本化学会第97春季年会, 2017年3月16-19日, 慶應義塾大学(神奈川県・横浜市).
2. 早乙女広樹, 安藤直紀, 相田祐介, 山口茂弘, “キサンテン色素への三配位ホウ素の導入と元素効果の解明”, 第43回有機典型元素化学討論会 2016年12月8-10日, 仙台市民会館(宮城県・仙台市).
3. 山口茂弘, “蛍光性 π 電子系のデザインと機能追求”, 第65回高分子討論会「融合マテリアル学が切り拓く新機能材料の創成」(招待講演), 2016年9月14-16日, 神奈川大学(神奈川県・横浜市).
4. 早乙女広樹, 安藤直紀, 相田祐介, 山口

- 茂弘, “ボラフルオレセインの合成と光物性”, 第 27 回基礎有機化学討論会, 2016 年 9 月 1-3 日, 広島国際会議場(広島県・広島市).
5. S. Yamaguchi, “Chemistry of Boron-doped Nanographenes”, TBORAM 2016 (Invited Lecture), June 25-28, 2016, Kingston (カナダ).
 6. S. Yamaguchi, “Main Group Strategy for Photo- and Electro-Functional Materials”, Sino-German Main Group Chemistry Symposium (Invited Lecture), 2016 年 04 月 10 日 ~ 2016 年 04 月 15 日, 北京(中国).
 7. 山口茂弘, “典型元素の活用と構造固定に基づいた光・電子機能性 π 電子系の創出”, 日本化学会第 96 春季年会(学術賞受賞講演), 2016 年 3 月 24-27 日, 同志社大学京田辺キャンパス(京都府・京田辺市).
 8. 松尾恭平, 齊藤尚平, 山口茂弘, “トリアリールボランの励起状態におけるルイス酸性の制御”, 日本化学会第 96 春季年会, 2016 年 3 月 24-27 日, 同志社大学京田辺キャンパス(京都府・京田辺市).
 9. Shigehiro Yamaguchi, “Chemistry of boron-doped nanographenes”, PACIFICHEM 2015 (Invited Lecture), December 17, 2015, Honolulu(アメリカ).
 10. Shigehiro Yamaguchi, “Main Group Strategy for Photo- and Electronic Functions”, IRIS-14 (Invited Lecture), July 27-31, 2015, Regensburg (ドイツ).
 11. Kyohei Matsuo, Shohei Saito, S. Yamaguchi, “Boron-Embedded Polycyclic π -Conjugated Systems as Solution Processable Organic Semiconductor”, ISNA-16, July 5-10, 2015, Madrid (スペイン).
 12. 榎田知克, 白井秀典, 岡本敏宏, 松井弘之, 山岸正和, 植村隆文, 竹谷順一, 山口茂弘, “含ホウ素中性ラジカルを用いた両極性 Mott トランジスタ”, 日本化学会第 95 春季年会, 2015 年 3 月 26-29 日, 日本大学船橋キャンパス(千葉県・船橋市).
 13. 大角真一郎, Chuangdong Dou, 松尾恭平, 齊藤尚平, 山口茂弘, “中央に 2 つのホウ素をドーブしたナノグラフェンの還元特性”, 日本化学会第 95 春季年会, 2015 年 3 月 26-29 日, 日本大学船橋キャンパス(千葉県・船橋市).
 14. Shigehiro Yamaguchi, “Chemistry of B-doped Graphene Flakes”, ACS 249th National Meeting (Invited Lecture), March 22-25, 2015, Denver (アメリカ).
 15. 榎田知克, 首藤亜由美, 山口茂弘, “平面固定トリフェニルボランを基本骨格とする液晶材料の光物性”, 第 41 回有機典型元素化学討論会, 2014 年 11 月 27-29 日, 宇部市文化会館(山口県・宇部市).
 16. Shigehiro Yamaguchi, “Chemistry of Boron-doped Graphene Flakes”, The 16th Japan-Korea Joint Symposium on Organometallic and Coordination Chemistry (Invited Lecture), October 23-25, 2014, 秋保温泉(宮城県・仙台市).
 17. 松尾恭平, 齊藤尚平, 山口茂弘, “ホウ素を含む多環式 π 共役化合物の両極性電荷輸送特性”, 第 25 回基礎有機化学討論会, 2014 年 9 月 7-9 日, 東北大学(宮城県・仙台市).
 18. 大角真一郎, Chuandong Dou, 松尾恭平, 齊藤尚平, 山口茂弘, “中央に 2 つのホウ素を導入したハニカム状 π 共役分子のルイス酸としての挙動”, 日本化学会第 94 春季年会, 2014 年 3 月 30 日, 名古屋大学(愛知県・名古屋市).
 19. 白井秀典, 榎田知克, 山口茂弘, “ホウ素安定化平面固定トリチルラジカルの構造と発光特性”, 日本化学会第 94 春季年会, 2014 年 3 月 30 日, 名古屋大学(愛知県・名古屋市).
 20. 榎田知克, 山口茂弘, “平面固定トリフェニルボランの電子状態変化に伴う構造変化”, 第 40 回有機典型元素化学討論会, 2013 年 12 月 5-7 日, 近畿大学(大阪府・東大阪市).
 21. Shigehiro Yamaguchi, “Chemistry of Some Intriguing Organoboron Materials”, ACS Award for Creative Invention: Symposium (Invited Lecture), April 7-11, 2013, New Orleans (アメリカ).
- 〔図書〕(計 0 件)
- 〔産業財産権〕
- 出願状況(計 0 件)
- 取得状況(計 0 件)
- 〔その他〕
ホームページ等
<http://orgreact.chem.nagoya-u.ac.jp/Home.html>
6. 研究組織
- (1) 研究代表者
山口 茂弘 (YAMAGUCHI, Shigehiro)
名古屋大学・物質科学国際研究センター (WPI)・教授
研究者番号: 60260618