

令和 5 年 6 月 28 日現在

機関番号：12608

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2020～2022

課題番号：20H02722

研究課題名(和文) 電子欠損性ホウ素と 電子系のインタープレイに基づく新物質変換反応と機能化学

研究課題名(英文) Investigation of an interplay between boron and pi-conjugated systems for the development of functional material

研究代表者

庄子 良晃 (Shoji, Yoshiaki)

東京工業大学・科学技術創成研究院・准教授

研究者番号：40525573

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 15,950,000円

研究成果の概要(和文)：中性3配位のホウ素がもつ空軌道を様々な相対配置で集積化した化合物を創製し、構造と性質を探索した。具体的成果として、(1)ホウ素空軌道を隣接させることで、空軌道間の相対角変化に起因する二重蛍光特性および環境応答機能が発現することを見出した。(2)含ホウ素 共役マクロサイクルにおいて、ファンデルワールス力を超えるボラン-オレフィン相互作用が働くことを実証した。(3)高密度ホウ素含有材料の開発に向けた新規ビルディングブロックを開発した。(4)反芳香族炭化水素のC=C二重結合を等電子的かつ分極したB-N結合に元素置換した誘導体を開発し、特異な電子物性を明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究において、炭素 電子系に対してホウ素原子を組み込んだ化合物の開発を通じて、ホウ素がもつ空軌道と電子系との相互作用に基づく多彩な機能発現が可能であることを明らかにした。本研究で得られた学術的な成果は、今後、新しい物質変換反応や有機デバイス開発を含む新機能物質開発において基礎・応用の両面で有用な知見を提供するものと考えられる。

研究成果の概要(英文)：We have investigated structures and properties of organoboron compounds in which boron vacant orbitals are integrated in various ways. We have found that (1) a diboron compound with two neighboring vacant orbitals exhibit dual fluorescence and environmental response properties due to the change in relative angles between the vacant orbitals, (2) boron-containing -conjugated macrocycles exhibit a strong boron-olefin proximity interaction beyond van der Waals force, (3) a newly developed diborylacetylene derivative is useful for the synthesis of densely boron-containing materials, (4) boron- and nitrogen-containing heterocyclic compounds that are isoelectronic with anti-aromatic hydrocarbons show unique electronic properties.

研究分野：有機元素化学

キーワード：ホウ素 空軌道 ルイス酸 発光特性 有機デバイス 有機変換反応 非共有結合性相互作用

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

1. 研究開始当初の背景

申請者らはこれまで、ホウ素を主元素として用いた新化学種の創製と有機変換反応の開発に取り組んできた。研究開始当初、電子欠損性ホウ素化合物が炭素π電子系との緊密な相互作用に基づき、穏和な反応条件下で「複数の炭素-炭素結合形成を媒介」し、かつ「炭素-炭素結合の切断反応を引き起こし得る」という特異な反応性を見いだした。本研究では、この萌芽的知見を発展させ、電子欠損性ホウ素化合物による物質変換反応を深く探求することを目的とした。また、大環状アヌレン誘導体を始めとする、他の手法では合成が困難なπ共役分子骨格を構築するための基盤技術を確立するとともに、ホウ素を含む化学結合に着目した新規分子の開発と機能探求に取り組むこととした(図1)。

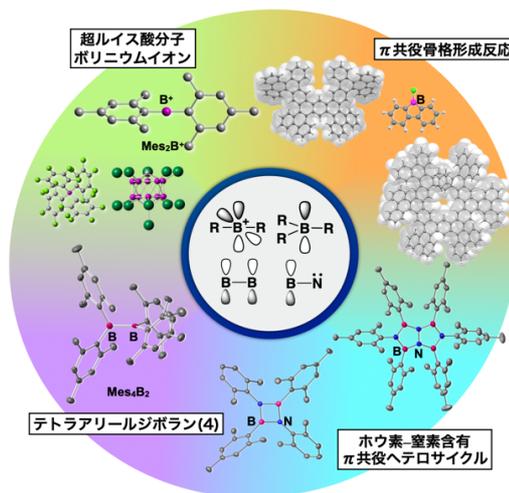


図1. 申請者が開発したホウ素化合物と反応の例

2. 研究の目的

「ホウ素に連結する化学結合および元素の選択や、ホウ素原子まわりの空間設計」に着目した物質・反応設計を通じて、新規ホウ素化合物の開発と反応性の探究に取り組むことを目的とした。

3. 研究の方法

中性3配位のホウ素がもつ空軌道を様々な相対配置で集積化した化合物を創製し、構造と性質を探究した。具体的成果として、(1) 含ホウ素π共役マクロサイクルにおいて、ファンデルワールス力を超えるボラン-オレフィン相互作用が働くことを実証した。(2) ホウ素空軌道を隣接させることで、空軌道間の相対角変化に起因する二重蛍光特性および環境応答機能が発現することを見出した。(3) 高密度ホウ素含有マテリアルの開発に向けた新規ビルディングブロックを開発した。(4) 反芳香族炭化水素のC=C二重結合を等電子的かつ分極したB-N結合に元素置換した誘導体を開発し、特異な電子物性を明らかにした。

4. 研究成果

含ホウ素マクロサイクル化合物の合成と性質の検討

アルキンの1,2-カルボホウ素化は、置換パターンが制御されたホウ素置換アルケンを与える反応であるが、そのB-C結合を起点として再び1,2-カルボホウ素化反応を起こすことができれば、π共役系のさらなる拡張が可能になる。このような観点から、9-ボラフルオレンを用いた連続的1,2-カルボホウ素化反応の開発に取り組んだ(図2)。反応設計戦略として、構造歪みにより活性化された環状アルキンであるシクロオクチンを用いた。9-クロロ-9-ボラフルオレンに対してシクロオクチンを作用させることで、シクロオクチン3分子までが連続的にボ

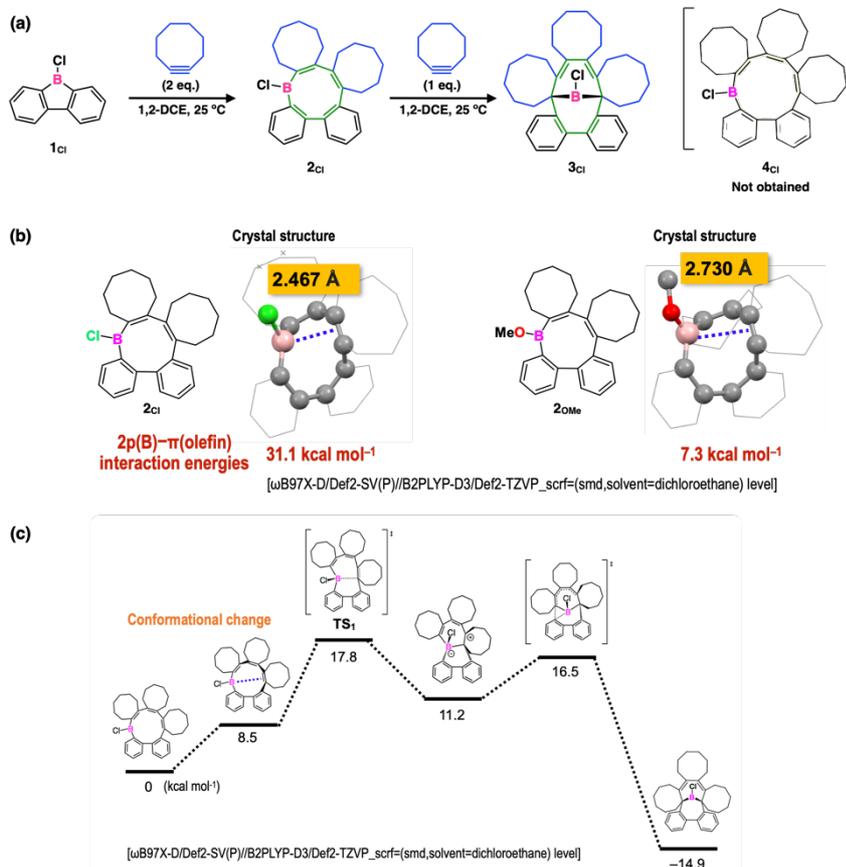


図2. 9-ボラフルオレン誘導体に対する歪みアルキンの連続挿入反応とそれにより生成する含ホウ素マクロサイクルの骨格転位反応。(b) 含ホウ素9員環化合物において観測されるホウ素-オレフィン近接相互作用。(c) 化合物3Clを与える骨格転位反応。

ラフルオレンのB-C結合に挿入し、環拡張生成物が得られる(図2a)。さらに、含ホウ素環状π共役化合物が特異な構造特性と反応性を示すことを見出している(図2a)。興味深いことに、得られる含ホウ素マクロサイクルにおいて、ファンデルワールス力を超えるホウ素-オレフィン近接相互作用が働くことを明らかにした(図2b)。この近接相互作用は、特異な骨格転位反応を引き起こすことも明らかにしている(図2c)。

隣接ホウ素空軌道が示す特異な発光特性と環境応答機能

3配位ホウ素同士が結合した構造をもつジボラン(4)は、隣接したホウ素空軌道に基づく機能発現が期待できる。研究代表者は、これまでに開発した2配位ホウ素カチオン「ポリニウムイオン」の2量化により、テトラアリアルジボラン(4) Mes₄B₂ が効率的に合成できることを見出した(図3a)。既存のジボラン(4)誘導体とは対照的に、Mes₄B₂ は水や空気に対して驚くほど高い安定性を有しており、シリカゲルクロマトグラフィーにより精製可能であった。興味深いことに、Mes₄B₂ は溶液および固体状態において発光波長 450 および 620 nm の二重蛍光を示す。理論計算により、これらの発光帯はそれぞれ Mes₄B₂ の直交型および平面型のコンホメーションに由来することを明らかにした(図3b)。真空蒸着によって作成した Mes₄B₂ のアモルファス薄膜は、λ_{max} = 620 nm のオレンジ色発光を示す(図3c)。この薄膜を 80 °C で1時間加熱したところ、620 nm の発光強度が減少するとともに 450 nm の発光強度が増大し、発光色が青色に変化した(図3c)。この発光波長変化は、固体状態における Mes₄B₂ のダイナミクスの変化を反映している。

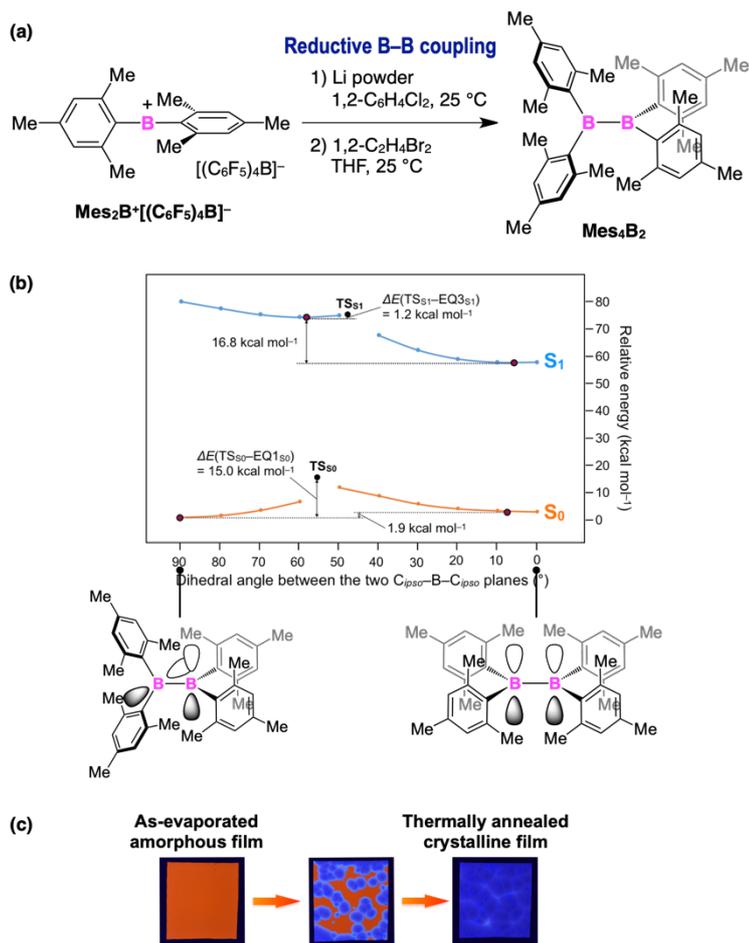


図3. (a) ジアリアルポリニウムイオンの還元的二量化によるテトラアリアルジボラン(4) Mes₄B₂の合成. (b) Mes₄B₂の基底(S₀)状態および励起一重項(S₁)状態におけるエネルギーダイアグラム. (c) Mes₄B₂の真空蒸着膜が示すオレンジ-青蛍光発光挙動.

高密度ホウ素含有材料の開発へ向けた新規ビルディングブロックの開発

前項で述べたように、ホウ素が高密度に集積化した物質は特異な電子・光電子特性を示す可能性がある。このような高密度ホウ素含有材料を開発するために、新たなビルディングブロックの開発に取り組んだ。具体的には、平面型ホウ素ユニットである 9-オキサボラアントラセンが置換した新規ジボリルアセチレンを設計した(図4)。この化合物は空气中で安定に取り扱うことが可能であり、高い量子収率で蛍光発光を示した。また、このジボリルアセチレンが有機EL素子のホスト材料として機能することを明らかにした。また、この化合物はアルキンに特有の反応性を示し、遷移金属と

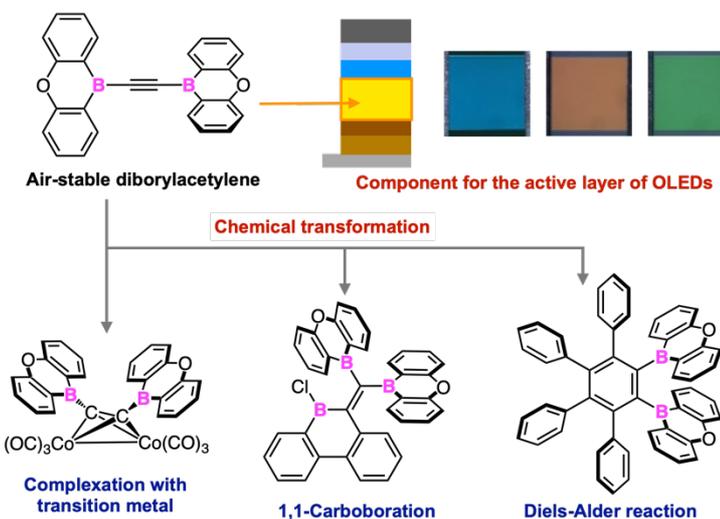


図4. 新規ジボリルアセチレンの構造と化学変換およびOLEDへの利用.

の複合化、9-ボラフルオレン誘導体とのカルボホウ素化やシクロペンタジエノンとの Diels-Alder 反応などの化学変換により、複数のホウ素ユニットを含む化合物への誘導化が可能であった (図4)。今後、重合や環化3量化反応などの適用により、高密度ホウ素含有マテリアル開発への展開が見込まれる。

反芳香族炭化水素の BN 置換体の合成と性質

シクロブタジエンは極めて反応性が高いため、その機能化学は未開拓である。研究代表者は、シクロブタジエンの C-C 結合を B-N 結合に元素置換した化合物であるジアザジボレチジンの効率的な合成法を開発し、この化学種の機能を探求した。ジアザジボレチジンのホウ素および窒素原子上に、メシチル基などの適切な立体保護基を導入することにより、水・空気に対して安定な誘導体が得られる (図5a)。単結晶 X 線構造解析から、これらテトラアリアルジアザジボレチジン誘導体の BN 四員環は、平面菱形構造を有することを明らかにした (図5a)。興味深いことに、テトラアリアルジアザジボレチジンは、極めて小さな励起一重項-三重項ギャップや、溶液状態での長寿命発光など、特異な励起状態特性を示すことを見出した。

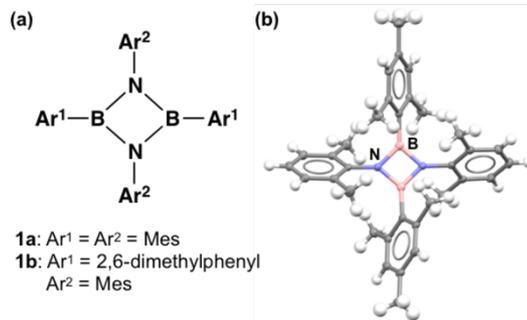


図5. ジアザジボレチジンの分子構造および結晶構造。

ジアザジボレチジンの例が示すように、反芳香族化合物の C-C 結合を等電子的かつ分極した B-N 結合に置き換えると、熱力学的安定性が向上する。また、基となる化合物とは異なる特異な電子・光電子物性が発現する可能性がある。そこで新たに、反芳香族性炭化水素であるペンタレンを BN 置換したヘテロペンタレン誘導体を設計した (図6)。

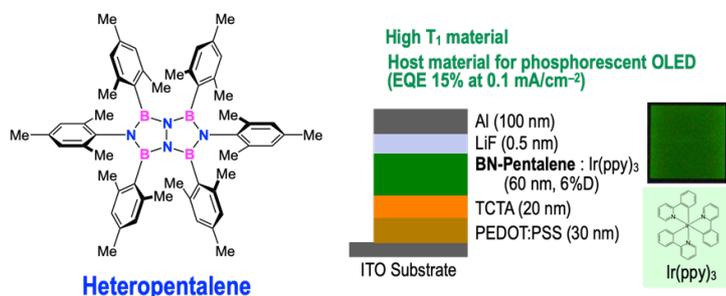


図6. BN-ヘテロペンタレンを用いたOLED素子の開発。

この化合物は、 B_4N_4 環が6つのメシチル基で立体保護されているため、空気や水に対しても安定であった。単結晶 X 線分析により、 B_4N_4 -ヘテロペンタレンの結合特性を初めて明らかにした。溶媒ガラスマトリクス中で、ヘテロペンタレンは 350 nm を立ち上がりとする短波長の燐光発光を示すことを見出した。この観測結果は、ヘテロペンタレンが高エネルギーな三重項状態を有することを示している。これに着目して、ヘテロペンタレンをホスト材料に用いた燐光 EL 素子を作製したところ、外部量子効率 は 15% に達した。

以上、本研究ではホウ素に連結する化学結合および元素の選択や、ホウ素原子まわりの空間設計に基づいた分子および反応開発に取り組み、ホウ素を伴う相互作用に関する基礎的な研究から、特異な発光機能を示す機能分子開発、ならびに有機デバイスに有用な材料開発を含む多様な成果を得た。これらの成果を取りまとめた総説は、”Boron Chemistry in the 21st Century: From Synthetic Curiosities to Functional Molecules”と題した *Chem. Commun.*誌の特集号で Feature Article としてハイライトされた。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計8件（うち査読付論文 8件/うち国際共著 3件/うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Shoji Yoshiaki, Ikabata Yasuhiro, Ryzhii Ivan, Ayub Rabia, El Bakouri Ouissam, Sato Taiga, Wang Qi, Miura Tomoaki, Karunathilaka Buddhika S. B., Tsuchiya Youichi, Adachi Chihaya, Ottosson Henrik, Nakai Hiromi, Ikoma Tadaaki, Fukushima Takanori	4. 巻 60
2. 論文標題 An Element Substituted Cyclobutadiene Exhibiting High Energy Blue Phosphorescence	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Angewandte Chemie International Edition	6. 最初と最後の頁 21817 ~ 21823
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/anie.202106490	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Kashida Junki, Shoji Yoshiaki, Ikabata Yasuhiro, Taka Hideo, Sakai Hayato, Hasobe Taku, Nakai Hiromi, Fukushima Takanori	4. 巻 60
2. 論文標題 An Air and Water Stable B4N4 Heteropentalene Serving as a Host Material for a Phosphorescent OLED	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Angewandte Chemie International Edition	6. 最初と最後の頁 23812 ~ 23818
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/anie.202110050	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Shoji Yoshiaki, Tanaka Naoki, Ikabata Yasuhiro, Sakai Hayato, Hasobe Taku, Koch Norbert, Nakai Hiromi, Fukushima Takanori	4. 巻 61
2. 論文標題 Tetraaryldiborane(4) Can Emit Dual Fluorescence Responding to the Structural Change around the B?B Bond	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Angewandte Chemie International Edition	6. 最初と最後の頁 e202113549
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/anie.202113549	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Shoji Yoshiaki, Kashida Junki, Fukushima Takanori	4. 巻 58
2. 論文標題 Bringing out the potential of organoboron compounds by designing the chemical bonds and spaces around boron	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Chemical Communications	6. 最初と最後の頁 4420 ~ 4434
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D2CC00653G	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Tsukada Tetsuyoshi, Shoji Yoshiaki, Takenouchi Kumiko, Taka Hideo, Fukushima Takanori	4. 巻 58
2. 論文標題 A carbon-functionality-appended diborylacetylene available for a component of organic synthesis and OLEDs	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Chemical Communications	6. 最初と最後の頁 4973 ~ 4976
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D2CC01159J	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Murata Yukihiro, Matsunagi Kenta, Kashida Junki, Shoji Yoshiaki, Zen Cihan, Maeda Satoshi, Fukushima Takanori	4. 巻 60
2. 論文標題 Observation of Borane-Olefin Proximity Interaction Governing the Structure and Reactivity of Boron-Containing Macrocycles	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Angewandte Chemie International Edition	6. 最初と最後の頁 14630 ~ 14635
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/anie.202103512	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Kashida Junki, Shoji Yoshiaki, Taka Hideo, Fukushima Takanori	4. 巻 29
2. 論文標題 Synthesis and Properties of B ₄ N ₄ Heteropentalenes Fused with Polycyclic Hydrocarbons	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Chemistry - A European Journal	6. 最初と最後の頁 e202203561
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/chem.202203561	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Mansour Ahmed E., Valencia Ana M., Lungwitz Dominique, Wegner Berthold, Tanaka Naoki, Shoji Yoshiaki, Fukushima Takanori, Opitz Andreas, Cocchi Caterina, Koch Norbert	4. 巻 24
2. 論文標題 Understanding the evolution of the Raman spectra of molecularly p-doped poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl): signatures of polarons and bipolarons	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Physical Chemistry Chemical Physics	6. 最初と最後の頁 3109 ~ 3118
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D1CP04985B	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する

[学会発表] 計22件(うち招待講演 6件/うち国際学会 4件)

1. 発表者名 村田幸優、庄子良晃、福島孝典
2. 発表標題 ホウ素とオレフィンの近接相互作用による含ホウ素マクロサイクルの骨格転位反応
3. 学会等名 第31回基礎有機化学討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 塚田哲義、庄子良晃、福島孝典
2. 発表標題 o-ジボリルアレーン誘導体の環化縮合による新規ホウ素含有 共役化合物の合成
3. 学会等名 第31回基礎有機化学討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 菓子田惇輝、庄子良晃、五十幡康弘、高秀雄、酒井隼人、羽曾部卓、中井浩巳、福島孝典
2. 発表標題 新規BN-ヘテロペンタレン誘導体の合成と性質
3. 学会等名 第31回基礎有機化学討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 菓子田惇輝、庄子良晃、福島孝典
2. 発表標題 新規B4N4-ヘテロペンタレン誘導体の合成と性質
3. 学会等名 第48回有機典型元素化学討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 村田 幸優、庄子 良晃、福島 孝典
2. 発表標題 ホウ素-オレフィン近接相互作用による含ホウ素 電子系化合物の骨格転位反応
3. 学会等名 日本化学会第102春季年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 塚田 哲義、庄子 良晃、福島 孝典
2. 発表標題 o-ジボリルアレーン誘導体の環化縮合によるホウ素含有オリゴアセンの合成
3. 学会等名 日本化学会第102春季年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 菓子田 惇輝、庄子 良晃、福島 孝典
2. 発表標題 B4N4-ヘテロペンタレン誘導体の合成と性質、および 拡張
3. 学会等名 日本化学会第102春季年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 庄子 良晃
2. 発表標題 ホウ素の空軌道エンジニアリングに基づく物質開発
3. 学会等名 岡山理科大学プロジェクト「有機色素駆動型光電変換を志向した分子設計化学」研究推進事業学術講演会（招待講演）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 B. Wegner, D. Lungwitz, A. E. Mansour, C. E. Tait, N. Tanaka, T. Zhai, S. Duhm, M. Forster, J. Behrends, Y. Shoji, A. Opitz, U. Scherf, E. J. W. List-Kratochvil, T. Fukushima, N. Koch
2. 発表標題 An organic borate salt with superior p-doping capability for polymer semiconductors
3. 学会等名 2020 MRS Virtual Fall Meeting (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 村田 幸優・馬蝶 賢太・庄子 良晃・Ozen Cihan・前田 理・福島 孝典
2. 発表標題 連続的1,2-カルボハウ素化により得られる含ハウ素環状 共役化合物の特異な骨格転位反応
3. 学会等名 日本化学会第101春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 菓子田 惇輝・庄子良晃・五十幡 康弘・高 秀雄・酒井 隼人・羽曾部 卓・中井 浩巳・福島 孝典
2. 発表標題 新規元素置換ペンタレン誘導体の合成および性質
3. 学会等名 日本化学会第101春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 庄子良晃
2. 発表標題 ハウ素と 電子系のインタープレイに基づく物質変換反応と機能化学
3. 学会等名 有機合成2月セミナー 有機合成のニュートレンド2021, 有機合成化学協会関西支部 (招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 村田 幸優、福島 孝典、庄子 良晃
2. 発表標題 ホウ素とオレフィンの近接相互作用による含ホウ素環状 共役化合物の骨格転位反応
3. 学会等名 日本化学会第103春季年会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Yunyi Song、Tetsuyoshi Tsukada、Yoshiaki Shoji、Takanori Fukushima
2. 発表標題 Synthesis and Emission Properties of a New Donor-Acceptor Conjugated Molecule with a Diborylbenzene Unit
3. 学会等名 日本化学会第103春季年会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 庄子 良晃
2. 発表標題 有機ホウ素化合物のポテンシャルを引き出す分子設計戦略
3. 学会等名 第7回有機若手ワークショップ, 京都大学大学院理学研究科化学専攻 有機化学系研究室 (招待講演)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 庄子 良晃
2. 発表標題 ホウ素の潜在力を引き出す有機ホウ素化合物の分子設計戦略
3. 学会等名 山口東京理科大学第276回コロキウム (招待講演)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Yoshiaki Shoji
2. 発表標題 Pursuing New Structures and Properties of Organoboron Compounds by Designing Chemical Bonds and Spaces around Boron
3. 学会等名 11th Singapore International Chemistry Conference (SICC-11) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Yoshiaki Shoji
2. 発表標題 Vacant-Orbital Engineering for the Design of Functional Organoboron Compounds
3. 学会等名 KJF-ICOMEF-2022 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 菓子田 惇輝、庄子 良晃、高 秀雄、福島 孝典
2. 発表標題 B4N4-ヘテロペンタレン骨格を組み込んだ拡張 電子系化合物の合成と性質
3. 学会等名 第32回基礎有機化学討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 村田 幸優、福島 孝典、庄子 良晃
2. 発表標題 ホウ素-オレフィン近接相互作用により誘起される含ホウ素 電子系化合物の骨格転位反応
3. 学会等名 第32回基礎有機化学討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 塚田 哲義、庄子 良晃、福島 孝典
2. 発表標題 高密度ホウ素含有オリゴアセンの合成と性質
3. 学会等名 第32回基礎有機化学討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Ahmed E. Mansour、Ana M. Valencia、Dominique Lungwitz、Berthold Wegner、Naoki Tanaka、Yoshiaki Shoji、Takanori Fukushima、Andreas Opitz、Caterina Cocchi、Norbert Koch
2. 発表標題 The signatures of polarons and bipolarons in the Raman spectrum of molecularly p-doped poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl)
3. 学会等名 2022 MRS Spring Meeting (国際学会)
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

所属研究室（東京工業大学 福島・庄子研究室）ウェブサイト http://fuku.res.titech.ac.jp 所属研究室（東京工業大学 福島・庄子研究室）のウェブサイト http://fuku.res.titech.ac.jp

6. 研究組織	氏名 （ローマ字氏名） （研究者番号）	所属研究機関・部局・職 （機関番号）	備考
---------	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------