

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 24 日現在

機関番号：13901

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2012～2014

課題番号：24750038

研究課題名(和文)芳香族性と骨格柔軟性を鍵とした動的 共役系の機能発現

研究課題名(英文)Development of dynamic pi systems and their functions based on the conformational flexibility and the aromaticity switching

研究代表者

齊藤 尚平(SAITO, Shohei)

名古屋大学・物質科学国際研究センター・助教

研究者番号：30580071

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円

研究成果の概要(和文)：芳香族性の変換を固体状態で制御することにより、圧力などの外部刺激による固体物性の変換を目指した。その途上、ひとつの化合物でありながら、環境に依存してRGB発光を示す「動く発光団」の開発に成功した。また、「ホウ素ドーパドナノグラフェン分子」を世界で初めて開発し、ホウ素の配位数変化に伴う 共役構造の変化を利用した機能発現を達成した。主な成果を以下にまとめる。

1. 動く発光団の開発と環境依存RGB発光の発現 2. 芳香族性が変換可能な 共役分子の高効率合成、カラムナー集積構造の構築、圧力応答性の検証 3. 骨格の中央にホウ素または窒素が導入された 共役分子の合成、基礎物性の解明、および機能発現

研究成果の概要(英文)：We have established efficient syntheses of a series of pi-conjugated molecules that change their aromaticity depending on external stimuli, and that, at the same time, form columnar packing structures in the solid state.

On the other hand, we also developed a chemistry of boron-doped nanographene, in which a boron atom is surrounded by polycyclic aromatic systems.

For both systems, the molecule change their conformation in the solid state due to their high molecular flexibility. The dynamic change of packing structure would be the key to switch solid-state properties of pi-electron systems in a reversible manner.

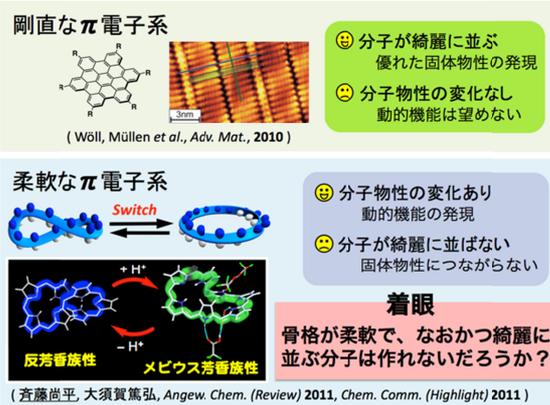
研究分野：電子系

キーワード：芳香族性 固体物性 共役系 ホウ素 ナノグラフェン

1. 研究開始当初の背景

近年発展が目覚ましい電子系有機材料において、電気伝導性・光物性・磁性など各種特性の高機能化と制御は、将来の光電子材料をさらなる高みへ導く鍵を握っている。そのためには、目的に応じて考え抜かれた分子レベルでの骨格設計と集合体としての精緻な配列制御を達成することが肝要である。本研究計画では、電子系の固体物性を可逆に変換することを目的とし、そのための斬新なアプローチとして、柔らかい骨格をもつ共役分子の「動き」を固体状態において制御し、分子構造の柔軟性と芳香族性の変換に由来する固体物性のスイッチングを目指した。

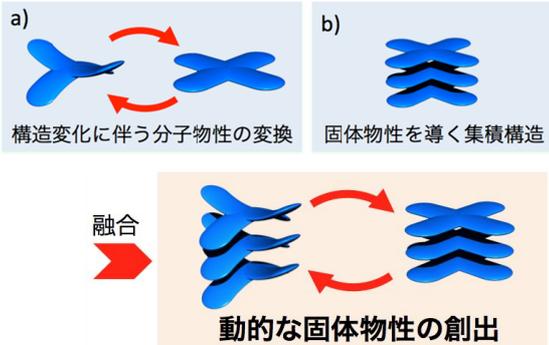
図1. 背景と着眼点



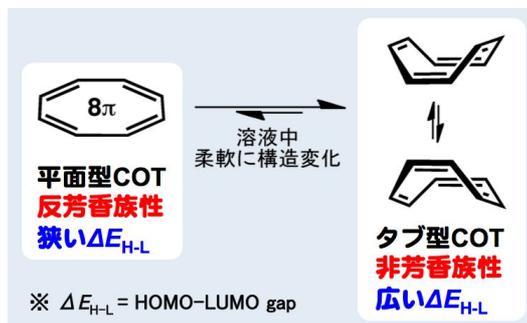
ペンタセンやフラレンなどの優れた固体物性を示す共役分子は、有機 FET や有機太陽電池などの電子材料として有望視されている。例えばアセン類や分子グラフェンなどの剛直な2次元電子系は、その平面性の高さゆえ秩序的な集積構造を形成しやすく、有機 FET として高いキャリア移動度を発現する。しかしながら、従来から有機エレクトロニクスに応用されてきた電子系は剛直な骨格をもつことから、無機材料と同じく、構造柔軟性に由来する固体物性のスイッチング機能を発現することは難しい(図1上)。これに対して研究代表者は、柔軟な電子系の扱いを得意とし、特に環拡張ポルフィリンのメビウス芳香族性に関する研究の中心に立って、その幅広い可能性を示してきた。このような柔軟な共役系分子の特長として、外部刺激にตอบสนองして動的な構造変化とそれに伴う分子物性の変化を示すことが挙げられる。しかし一方で、その平面性の低さゆえに固体状態における配列制御が難しく、溶液中の分子物性は制御できても、それを固体物性の制御へと結びつけることが困難であった(図1下)。

研究代表者は上記のジレンマを解決すべく、柔軟な電子系の長所である大胆な分

子物性の変換(下図 a)を、固体中の集積状態(下図 b)において引き出すことはできないだろうか、と考えた。このような電子系の構築は、集積構造の変化に伴って動的な固体物性を示す、斬新な有機電子材料の創出につながる。



柔軟な骨格をもつ共役分子はいくつか報告されているが、分子構造の変化に伴って物性が劇的に変化する系は限られていた。例えば溶液状態でボウル型反転を起こすコラヌレンやスマネン、ねじれ反転挙動を示す湾部位修飾ペリレンビスイミドは「動く電子系」として有名だが、これらの分子は芳香族性の変換を示さないため、分子構造の変化に伴う大幅な物性変換を発現することは難しい。一方、本研究の鍵骨格となる共役8員環シクロオクタテトラエン(COT, 下図)の先行研究は伊与田、西長ら(首都大)によって精力的に行われており、平面固定COTの反芳香族性の評価や、COTの構造変化を利用した分子ピンセットの開発などを挙げることができる。しかし、本計画の着眼点でバルク状態においてその柔軟な分子構造を制御しようとする試みは行われていなかった。以上の点で、本研究は、「芳香族性」と「骨格柔軟性」という両要素の特長を活かした独創的な構想である。



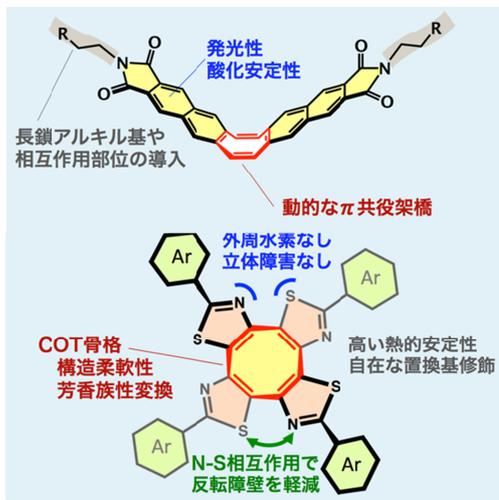
本計画が実現すれば、「芳香族性に着眼した動的固体物性制御」という新しいコンセプトを切り拓くことが期待される。本計画の戦略が通用するかどうかは、将来の電子有機材料を設計する上で間違いなく重要な指針を与える。

2. 研究の目的

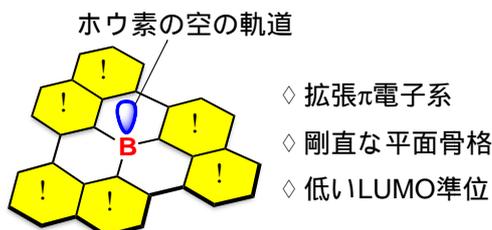
本研究では、有機分子ならではの物性である「分子骨格の柔軟性」と「芳香族性」を凝集状態で制御することにより、動的な材料物性を発現する斬新な共役材料の創出を目的として掲げた。本研究は、これまで物性の一つでしかなかった「芳香族性」の概念を機能発現の鍵として活用する新しいコンセプトを提案するものである。

3. 研究の方法

一般に電子系化合物の多くは剛直で平面構造をもつが、研究代表者は柔軟で非平面構造をもつ電子系を新たに開発することで、柔らかい分子の動きに伴って発光色や芳香族性などの光電子物性を変換できる新規電子材料の創出に取り組んだ。具体的な分子設計としては、柔軟に構造変化を誘起する共役8員環(COT)を中心骨格に据え、1) 周辺に剛直な発光性のアセン部位を2つ縮環させたV字型構造、2) S-N相互作用を発現するチアゾール部位を4つ縮環させた鞍型構造を構築した。



また、電子系は一般に炭素、窒素、酸素、硫黄といった元素から構成されるが、研究代表者はホウ素を電子系の中心部に組み込むことにより、中心元素の配位数の違いに応じて光電子物性や芳香族性を変えることのできる機能性電子システムの開発に取り組んだ。これらの化合物群は、分子レベルで精確に定まった構造をもつ初めての「ホウ素ドーパナノグラフェン」である。



4. 研究成果

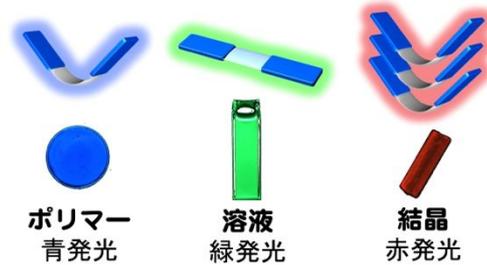
研究代表者は、電子材料となる分子骨格に柔軟性をもたせることで、分子骨格の動的構造変化に伴って電子系の光電子物性を可逆に変換できる高度な機能性電子材料を数多く創出した。

成果1)

柔軟部位と剛直部位のハイブリッド電子系の構築と機能創出

一般に電子材料のもととなる拡張共役分子は剛直な平面構造をもつが、研究代表者は柔軟な骨格と剛直な骨格とを組み合わせたハイブリッド電子系を構築することで、共役分子の動的挙動を引き出せることを示した。開発されたハイブリッド電子系は、ポリマー、溶液、結晶といった環境の変化に応じて、V字型、平面型、V字集積型など様々な光励起状態の構造を変化させ、それに伴って発光色が劇的に変化することを明らかにした。励起波長を変えず、単成分の発光分子で赤、緑、青という光の三原色(RGB)の蛍光を実現した例はこれが初めてである。

剛直-柔軟 π 電子系と単成分RGB発光



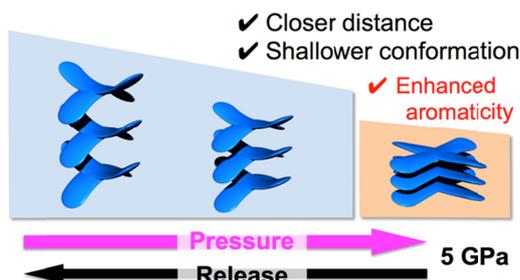
成果2)

固体状態での圧力印可による可逆的な電子系の異方収縮と反芳香族性の制御

構造変化を引き起こす外部刺激として、圧力に着目して研究を進めたところ、鞍型分子の積層構造は、高压下においてより平面性の高い分子の積層構造へと変化することがわかった。結晶格子は分子の積層方向へ著しく異方的に収縮し、非積層方向の収縮は5 GPaで4%に満たないのに対し、積層方向には16%もの収縮を示した。また、5 GPaまでの圧力領域で収縮の可逆性が確認された。常圧と5 GPaの構造を比較すると、分子間のスタッキング距離が3.6 Åから3.2 Åへと接近しているだけでなく、中央の8員環(COT)が押し潰されて分子の平面性が上昇し、それに伴って8反芳香族性の増強が理論的に示された。これに加え、高压下においては分子軌道のエネルギー準位や分子間の軌道の重なりが大きく変動することから、圧力に応じた可逆的な電荷移動度の変化が理論的に示唆された。一方で、加圧前後の占有体積変化が小さいために対応圧力領域が大きくなってし

もう課題も明らかとなった。今後、より低い圧力にも鋭敏に応答して可逆な絶縁体-半導体スイッチングを示すような系の構築を目指す。

非平面カラムナ π 集積の可逆的圧力応答

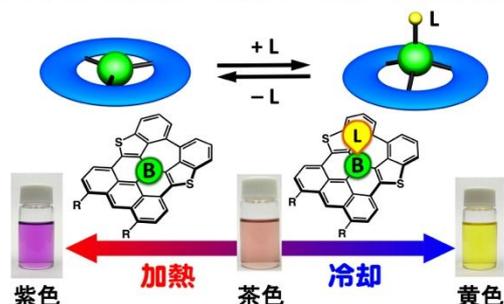


成果 3)

複数の配位形式をもつ元素の電子骨格中心部位への導入

配位数変化が可能な元素を共役系の中心に組み込んだ分子は、電子材料として高度な機能が期待されることから、多くの有機化学者が合成を試みている。研究代表者は、世界で初めてホウ素がグラフェン状炭素骨格の中央部に組み込まれた分子を合成し、ホウ素の配位数の変化に応じて光電子物性が著しく変化することを示した。この「含ホウ素ナノグラフェン分子」は、通常の有機ホウ素化合物では見られない高い安定性をもち、結晶中で積層構造を構築可能であることから、新しい有機エレクトロニクス材料としても国内外から注目を集めている。

中心元素の配位数変化と温度依存液色変換



以上の研究成果は、鋭い着眼点と独創的な研究展開により、国内外を問わず多大な波及効果を及ぼし、日本化学会、日本学術振興会、日本井上科学振興財団、有機合成化学協会、アメリカ化学会、ドイツ化学会などから高い評価を受けた。以下に本成果に基づく受賞歴を記載する。

- 2012年 IFOC-7 Best Poster Award
- 2013年 第2回名古屋大学石田賞
- 2013年 エヌエフ基金 研究開発奨励賞
- 2014年 コニカミノルタ画像科学奨励賞
- 2014年 英国王立化学会 (RSC) & 日本化学会 (CSJ), 第8回 PCCP Prize

- 2014年 日本化学会若い世代の特別講演証
- 2014年 平成26年度文部科学大臣表彰若手科学者賞
- 2015年 平成26年度日本化学会進歩賞
- 2015年 第6回丸山記念研究奨励賞

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17件)全て査読あり

1. “Highly bent crystals formed by restrained π -stacked columns connected via alkylene linkers with variable conformations”
Chih-Ming Chou, Shunpei Nobusue, Shohei Saito,* Daishi Inoue, Daisuke Hashizume, Shigehiro Yamaguchi*
Chem. Sci. **2015**, 6, 2354–2359.
2. “Photodissociation of B–N Lewis Adducts: A Partially Fused Trinaphthylborane with Dual Fluorescence”
Kyohei Matsuo, Shohei Saito, Shigehiro Yamaguchi*
J. Am. Chem. Soc. **2014**, 136, 12580–12583.
3. “A Strap Strategy for Construction of an Excited-State Intramolecular Proton Transfer (ESIPT) System with Dual Fluorescence”
Naoya Suzuki, Aiko Fukazawa, Kazuhiko Nagura, Shohei Saito, Hirotaka Kitoh-Nishioka, Daisuke Yokogawa, Stephan Irle, Shigehiro Yamaguchi
Angew. Chem. Int. Ed. **2014**, 53, 8231–8235.
4. “Heterotriangulenes π -Expanded at Bridging Positions”
Chih-Ming Chou, Shohei Saito, Shigehiro Yamaguchi*
Org. Lett. **2014**, 16, 2868–2871.
5. “Hybridization of a Flexible Cyclooctatetraene Core and Rigid Acenimide Wings for Multi-Luminescent Flapping π Systems”
Chunxue Yuan, Shohei Saito,* Cristopher Camacho, Tim Kowalczyk, Stephan Irle* Shigehiro Yamaguchi*
Chem. Eur. J. **2014**, 20, 2193–2200.
Selected as Inside Cover
Highlighted as a Noteworthy Chemistry in ACS Website (April 14, 2014)
Highlighted in SYNFACTS
6. “Thermal 8π Electrocyclic Reaction of Heteroarene Tetramers: New Efficient Access to π -Extended Cyclooctatetraenes”
Kazuhiro Mouri, Shohei Saito, Ichiro Hisaki and Shigehiro Yamaguchi*

- Chem. Sci.* **2013**, *4*, 4465–4469.
- “Distinct Responses to Mechanical Grinding and Hydrostatic Pressure in Luminescent Chromism of Tetrathiazolylthiophene”
Kazuhiko Nagura, Shohei Saito,* Hitoshi Yusa, Hiroshi Yamawaki, Hiroshi Fujihisa, Hiroyasu Sato, Yuichi Shimoikeda, Shigehiro Yamaguchi*
J. Am. Chem. Soc. **2013**, *135*, 10322–10325.
 - “A Pentacoordinate Boron-Containing π -Electron System with Cl–B–Cl Three-Center Four-Electron Bonds”
Chuangdong Dou, Shohei Saito, Shigehiro Yamaguchi*
J. Am. Chem. Soc. **2013**, *135*, 9346–9349.
 - “A π -Conjugated System with Flexibility and Rigidity That Shows Environment-Dependent RGB Luminescence”
Chunxue Yuan, Shohei Saito,* Cristopher Camacho, Stephan Irle, Ichiro Hisaki, and Shigehiro Yamaguchi*
J. Am. Chem. Soc. **2013**, *135*, 8842–8845.
Highlighted in Chemical & Engineering News
 - “Fluorescent Modular Boron Systems Based on NNN- and ONO-Tridentate Ligands: Self-Assembly and Cell Imaging”
Christoph Glotzbach, Ulrike Kauscher, Jens Voskuhl, N. Seda Kehr, Marc C. A. Stuart, Roland Fröhlich, Hans J. Galla, Bart Jan Ravoo, Kazuhiko Nagura, Shohei Saito, Shigehiro Yamaguchi,* Ernst-Ulrich Würthwein*
J. Org. Chem. **2013**, *78*, 4410–4418.
 - “S-Pechmann dye: a thiolactone-containing organic dye with a pronounced electron-accepting character and its solid-state photophysical properties”
Aiko Fukazawa,* Makoto Adachi, Ken Nakakura, Shohei Saito, Shigehiro Yamaguchi*
Chem. Comm. **2013**, *49*, 7117–7119.
 - “Borylated Dibenzoborepin Synthesized by Skeletal Rearrangement and its Photochromism Based on Bora-Nazarov Cyclization”
Azusa Iida, Shohei Saito, Takahiro Sasamori, Shigehiro Yamaguchi*
Angew. Chem. Int. Ed. **2013**, *52*, 3760 – 3764.
 - “Sequential Electrophilic and Photochemical Cyclizations from Bis(bithienyl)acetylene to a Tetrathienonaphthalene Core”
Chuangdong Dou, Shohei Saito, Libin Gao, Naoki Matsumoto, Takashi Karasawa, Hongyu Zhang, Aiko Fukazawa, Shigehiro Yamaguchi*
Org. Lett. **2013**, *15*, 80 – 83.
 - “Boron-Containing PAH as a Substructure of Boron-Doped Graphene”
Chuangdong Dou, Shohei Saito,* Kyohei Matsuo, Shigehiro Yamaguchi*
Angew. Chem. Int. Ed. **2012**, *51*, 12206–12210.
Highlighted in Advances in Engineering and highlighted in Kagaku
 - “N-Heterocyclic Carbene Borane as an Electron Donating and Accepting Component of π -Conjugated Systems”
Kazuhiko Nagura, Shohei Saito, Roland Fröhlich, Frank Glorius,* Shigehiro Yamaguchi*
Angew. Chem. Int. Ed. **2012**, *51*, 7762–7766.
 - “Polycyclic π -Electron System with Boron at Its Center”
Shohei Saito,* Kyohei Matsuo, Shigehiro Yamaguchi*
J. Am. Chem. Soc. (Spotlights) **2012**, *134*, 9130–9133.
Highlighted in SYNFACTS and Angew. Chem. Int. Ed.
 - “Highly Flexible π -Expanded Cyclooctatetraenes: Cyclic Thiazole Tetramers with Head-to-Tail Connection”
Kazuhiro Mouri, Shohei Saito, Shigehiro Yamaguchi*
Angew. Chem. Int. Ed. **2012**, *51*, 5971–5975.
Highlighted in SYNFACTS
- 〔学会発表〕(計 70 件)
【招待講演】14 件
- 「 π 電子系を拡げる・並べる・曲げる・動かす」
2013年2月2日 東京大学大学院工学系研究科 化学生命工学専攻 談話会
 - 「 π 電子系を動かす ～柔軟な分子骨格を活かした機能創出～」
2013年3月13日 立命館大学薬学部 超分子創製化学セミナー(前田研究室)
 - 「柔軟な π 共役分子の動きに基づく機能発現」
2013年11月29日 第九回有機元素化学セミナー(京都大学化学研究所)
 - 「Flexible π -Conjugated Systems for Dynamic Properties」
2013年12月2日 感応性化学種が拓く新物質科学 若手国際シンポジウム(東京)
 - 「Hybridization of Flexibility and Rigidity for the Creation of Functional Materials」
2013年12月7日 グリーン元素科学 国際シンポジウム(岡山理科大学)
 - 「Flexible-Rigid Hybrid π Systems that Show Environment-Dependent Multi-Luminescence for Materials Imaging Technique」

2014年2月7日 The 391st MANA Seminar (物質・材料研究機構/MANA)

7. 「柔軟な π 共役骨格の動きを鍵とした機能性有機材料の開発」

2014年3月28日日本化学会第94春季年会, 若い世代の特別講演(2A7-34), 名古屋大学,

8. 「Single-Component Multiluminescence for Materials Imaging Technique」

2014年5月31日 SNCPP 14(立命館大学 民秋研究室)

9. 「動く発光団の開発とマテリアルイメージング技術の創出」

2014年10月15日 第4回化学フェスタ JST 特別企画(東京, 船堀)

10. 「Single-Component Multiluminescence for Materials Imaging Technique」

2014年12月11日 中日機能性超分子構築シンポジウム(天津大学)

11. 「動く π 共役骨格を基盤とする機能高分子と機能液晶」

2014年12月12日 2014KIPS 若手高分子シンポジウム(京都高分子科学研究所)

12. 「含ホウ素 π 共役系と柔軟な π 共役系の2新展開」

2014年12月13日 理工学部講演会・第55回関学有機化学セミナー(畠山研究室)

13. 「柔軟な骨格を導入した π 電子系の結晶・液晶・高分子」

2015年2月5日 茨城県 J-PARC 有機・高分子材料中性子構造解析研究会(東京)

14. 「柔軟な発光分子の動きを活かした可視化技術の開拓」

2015年3月28日 日本化学会 第95春季年会 進歩賞受賞講演(日本大学)

【依頼講演】2件

1. 「 π 電子系を動かす」技術に基づく新規機能材料の創出

齊藤尚平

日本化学会第94春季年会, 第二次先端ウォッチング「社会の持続的発展のための分子技術」, 名古屋大学, 2014年3月29日

2. 動く発光団の開発とマテリアルイメージング技術の創出

齊藤尚平

第4回 CSJ 化学フェスタ 2014, 東京, 2014年10月14-16日

【通常講演】54件 頁数制限のため省略

〔図書〕(計 3 件)

1. π 共役骨格を動かして機能を発現する

齊藤尚平、山口茂弘

化学同人 月刊「化学」, 12-17 (2014年5月号)

<http://www.kagakudojin.co.jp/kagaku/web-kagaku01/c6905/c6905-saito/index.html>

2. "Material Imaging" 物質の状態変化を可視化

齊藤尚平

名古屋大学 NU Research 特別インタビュー

http://www.aip.nagoya-u.ac.jp/public/nu_research_ja/features/detail/0001622.html

3. 動く発光団の開発とマテリアルイメージング技術への展開

齊藤尚平

日本化学会 「化学と工業」2014年9月号「飛翔する若手研究者」

〔産業財産権〕

○出願状況(計 3 件)

名称: π 電子系化合物及び硬化反応可視化剤

発明者: 齊藤尚平、山口茂弘

権利者: 名古屋大学

種類: 物質特許

番号: 特願 2013-257581

出願年月日: 2013年12月13日

国内外の別: 国内

名称: π 共役化合物、 π 共役化合物を用いた接着剤、接着剤の使用法、接合部の剥離方法、及び π 共役化合物の製造方法

発明者: 齊藤尚平、山口茂弘、渡辺淳、小谷真央

権利者: 名古屋大学、電気化学工業株式会社

種類: 物質特許

番号: 特願 2014-032173

出願年月日: 2014年2月21日

国内外の別: 国内

名称: メカノクロミック発光材料、該メカノクロミック発光材料を架橋したメカノクロミック樹脂

発明者: 藪浩、齊藤祐太、齊藤尚平、山口茂弘、信末俊平

権利者: JST

種類: 物質特許

番号: 特願 2014-233309

出願年月日: 2014年11月18日

国内外の別: 国内

○取得状況(計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

名古屋大学物質理学専攻化学系

機能有機化学研究室

<http://orgreact.chem.nagoya-u.ac.jp/Home.html>

6. 研究組織

(1)研究代表者 齊藤 尚平 (Shohei Saito)

名古屋大学 物質科学国際研究センター

助教 研究者番号: 30580071

連絡先 052(789)5750