

平成 22 年 5 月 31 日現在

研究種目：若手研究 (A)

研究期間：2007～2009

課題番号：19685004

研究課題名 (和文) 機能有機ホウ素化学のための基礎的研究

研究課題名 (英文) Fundamental Study for Functional Organoboron Chemistry

研究代表者

若宮 淳志 (WAKAMIYA ATSUSHI)

京都大学・化学研究所・准教授

研究者番号：60362224

研究成果の概要 (和文)：

ホウ素がもつ構造的・電子的特性に着目し、これらを巧みに活かした独自の分子設計に基づいて、一連の含ホウ素 π 電子系化合物を合成し、その基礎特性を評価した。その結果、特異な π 電子受容性骨格の構築や、新たな電子輸送性材料の開発、および固体でも強い蛍光を示す有機材料の開発に成功した。

研究成果の概要 (英文) : Utilization of boron, a group 13 element, as a key element for developing new functional electronic and optoelectronic materials is an important direction in the organoboron chemistry. Boron has several characteristic features, such as trigonal planar geometry for trivalent boron compounds, high Lewis acidity, and effective orbital interaction with π -conjugated frameworks through the vacant p-orbital (i.e., p_{π} - π^* conjugation). Exploiting these features of the boron element for molecular designs, we succeeded in the creation of some sophisticated π -electron materials having attractive photophysical and electronic properties, such as high electron mobility and highly emission in the solid state.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007 年度	13,600,000	4,080,000	17,680,000
2008 年度	2,800,000	840,000	3,640,000
2009 年度	2,800,000	840,000	3,640,000
年度			
年度			
総計	19,200,000	5,760,000	24,960,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・有機化学

キーワード：有機元素化学, ホウ素, π 電子系, 機能性材料

1. 研究開始当初の背景

これまでホウ素化学は、ホウ素クラスターの構造特性や、ヒドロホウ素化反応および鈴木—宮浦カップリング反応などに代表されるように、構造論、反応論などを中心として

発展してきた化学である。この純正化学に“機能発現”という視点を加えることで、「化学」と「応用物理学」との間に位置する「機能有機ホウ素化学」という新融合分野へと発展させることができる。近年、有機エレクト

ロニクス分野の急速な発展に伴って、ホウ素化学の新しい方向性として、 π 電子系骨格にホウ素を組み込んだ含ホウ素 π 電子系の開発研究が国内外で急速に注目を集めている。

2. 研究の目的

本研究では、「ホウ素の特性を活かした分子設計」という独自のアプローチにより、一連の含ホウ素 π 電子系化合物群の創製を行う。そして、有機エレクトロニクス材料に応用可能な「特異な電子構造をもつ」 π 電子系の創出や、固体状態での「分子間の配向制御」の実現を通して、「機能有機ホウ素化学」という新分野を切り拓き、その重要性を明確に示すことを主目的とする。

3. 研究の方法

ホウ素の特性として、(1) 三配位三方平面型構造をとる、(2) 空の2p軌道を介した特異な共役 ($p_{\pi}-\pi^*$ 共役) が可能である、(3) 空の2p軌道の存在に起因して高いLewis酸性をもつといった3つの構造的・電子的特徴が挙げられる。本研究では、これらに着目して、「いかにホウ素の特性を機能発現に結び付けるか」という観点から、以下に述べる機能性有機ホウ素 π 電子系創出のための4つの分子設計コンセプトを提唱する。

- (1) 分子内 B-N 配位に基づく π 電子系の電子・立体構造修飾
- (2) $p_{\pi}-\pi^*$ 共役をもつ新規 π 電子受容性骨格の構築
- (3) 分子内電荷移動遷移に基づいた革新的発光性材料の開発
- (4) ホウ素の三方平面型構造を利用した分子間の配向の制御

本研究では、これらの分子設計コンセプトに基づいて一連のモデル化合物を合成し、それらの基礎特性評価を通して、本分子設計の有用性を実証することに取り組んだ。

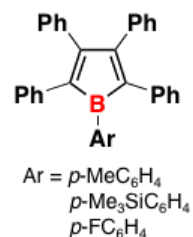
4. 研究成果

(1) 分子内 B-N 配位結合の形成を鍵とする新たな電子輸送性材料として、ホウ素修飾フェニルピリジン核構造にもつ一連の誘導体を合成した。本化合物は高い熱安定性とアモルファス安定性をもち、 10^{-4} cm²/Vs と高い電子輸送特性を示し、本分子設計の有用性を示した。



- (2) $p_{\pi}-\pi^*$ 共役が有効に作用する系として、一

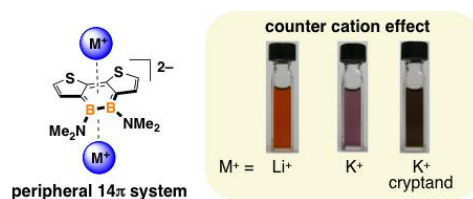
連のテトラアリールポロールの合成と単離、および X 線結晶構造解析にも成功した。その結果、ポロール誘導体が基底一重項で 4π 反芳香族性をもつことを初めて実証し、これまで、その不安定性から基礎特性の詳細が不明であったポロールの化学に関する重要な知見を与えた。



また、ジベンゾポロールのホウ素上にかさ高い Mes*基を導入する合成法を開発した。Mes*基の導入により、ジベンゾポロール誘導体を速度論的に著しく安定化できることを示した。

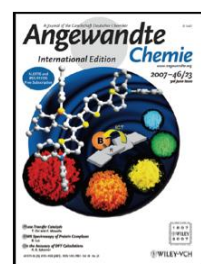
さらに、新たな含ホウ素 π 電子系骨格として、1,2-ジボリン誘導体の初めての合成と単離に成功した。ホウ素上の置換基を Mes 基にした場合は、1,2-ジボリン骨格はほぼ平面構造となり、高い電子受容性を反映して、600 nm という長波長領域に吸収をもつことがわかった。また、ジアニオン種が周辺 14π 電子系の性質をもち、光物性において顕著な対イオン効果を示す事を明らかにした。

さらに、新たな含ホウ素 π 電子系骨格として、1,2-ジボリン誘導体の初めての合成と単離に成功した。ホウ素上の置換基を Mes 基にした場合は、1,2-ジボリン骨格はほぼ平面構造となり、高い電子受容性を反映して、600 nm という長波長領域に吸収をもつことがわかった。また、ジアニオン種が周辺 14π 電子系の性質をもち、光物性において顕著な対イオン効果を示す事を明らかにした。



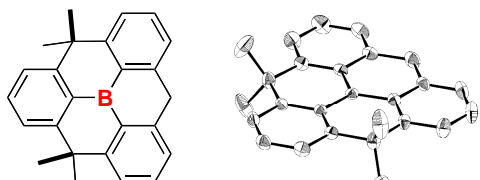
(3) かさ高いホウ素置換基を π 共役骨格の側鎖に用いるという独自の分子設計に基づいて合成した一連の含ホウ素 π 電子系化合物が、固体状態でも著しく強い蛍光を示す事を明らかにした。非平面構造と分子内電荷移動

遷移を組み合わせるとい本手法は、高発光性有機固体のための極めて有用な分子設計として、国内外で注目されている。



また、新たなホウ素置換基としてペルフルオロアルキル基を導入したジアリールボリン基を開発し、これを用いたモデル化合物では、溶媒の極性を変化させるだけで青色から赤色まで蛍光色を変化させることができる事を見いだした。

(4) これまで、一般的に三配位ホウ素置換基はホウ素上にかさ高い置換基を導入して、その立体保護効果により安定化させる必要があると考えられてきた。これに対して、ホウ素を導入した三つのアリール基を架橋して平面骨格に強固に固定すれば、ホウ素上の立体保護がなくても、空気や水に対して安定な平面型三配位ホウ素化合物が合成できることを実験的に示した。今後の三配位含ホウ素 π 電子系開発に大きなインパクトを与える結果である。



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 10 件)

- 1) A. Wakamiya, K. Mori, T. Araki, S. Yamaguchi, "A B-B Bond-Containing Polycyclic π -Electron System: Dithieno-1,2-dihydro-1,2-diborin and Its Dianion", *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 10850-10851 (2009). 査読有
- 2) C-H. Zhao, E. Sakuda, A. Wakamiya, S. Yamaguchi, "Highly Emissive Diborylphenylene-Containing Bis(phenylethynyl)benzenes: Structure-Photophysical Property Correlations and Fluoride Ion Sensing", *Chem. Eur. J.*, **15**, 10603-10612 (2009). 査読有
- 3) Q. Zhao, H. Zhang, A. Wakamiya, S. Yamaguchi, "Coordination-Induced Intramolecular Double Cyclization: Synthesis of Boron-Bridged Dipyrldylvinylenes and Dithiazolylvinylenes", *Synthesis*, 127-132 (2009) (40th special issue). 査読有
- 4) 若宮淳志, 高発光性有機固体の開発, 化学と工業, **62**(9), 992-993 (2009), 査読なし
- 5) A. Wakamiya, N. Sugita, S. Yamaguchi, "Red-Emissive Polyphenylated BODIPY Derivatives: Effect of Peripheral Phenyl Groups on the Photophysical and Electrochemical Properties", *Chem. Lett.*, **37**, 1094-1095 (2008). 査読有
- 6) A. Wakamiya and S. Yamaguchi, "Design and Synthesis of Boron-Containing Functional π -Electron Materials", *J. Syn. Org. Chem. Jpn.*, **66**, 858-868 (2008). 査読有
- 7) C.-W. So, D. Watanabe, A. Wakamiya, S. Yamaguchi, "Synthesis and Structural Characterization of Pentaarylboroles and Their Dianions", *Organometallics*, **27**, 3496-3501 (2008). 査読有
- 8) A. Wakamiya, K. Mishima, K. Ekawa, S. Yamaguchi, "Kinetically Stabilized Dibenzoborole as an Electron-Accepting Building Unit", *Chem. Commun.*, 579-581 (2008). 査読有
- 9) C.-H. Zhao, A. Wakamiya, S. Yamaguchi, "Highly Emissive Poly(aryleneethynylene)s Containing 2,5-Diboryl-1,4-phenylene as a Building Unit", *Macromolecules*, **40**, 3898-3900 (2007). 査読有
- 10) A. Wakamiya, K. Mori, S. Yamaguchi, "3-Boryl-2,2'-Bithiophene as a Versatile Core Skeleton for Full-Color Highly Emissive Organic Solids", *Angew. Chem., Int. Ed.*, **46**, 4273-4276 (2007). 査読有

[学会発表] (計 34 件)

- 1) 荒木貴史, 若宮淳志, 山口茂弘, "B,B-ジメシチル-ジチエノ-1,2-ジヒドロ-1,2-ジボリン誘導体の合成と物性", 日本化学会第 90 回春季年会, 1E7-51, 2010 年 3 月 26-29 日, 近畿大学.
- 2) Kazuhiko Nagura, Cui-Hua Zhao, Atsushi Wakamiya, Stephan Irle, and Shigehiro Yamaguchi, "Emissive Nonplanar Oligoarenes Containing a Diborylphenylene Unit", Global-COE-RCMS International Symposium on Organic Chemistry and 6th Yoshimasa Hirata Memorial Lecture, January 12, 2010, Nagoya University.
- 3) 荒木貴史, 若宮淳志, 山口茂弘, "ジチエノ縮環 1,2-ジヒドロ-1,2-ジボリン誘導体の合成と物性", 大学間連携事業 物質合成研究拠点機関連携事業 第 5 回物質合成シンポジウム, 2009 年 11 月 19-20 日, 京都大学.
- 4) Atsushi Wakamiya, Takanori Murakami, Kazufusa Yamazaki, and Shigehiro Yamaguchi, "Benzo-Fused BODIPY Derivatives as New Near-IR Organic Dyes", The 11th International Kyoto Conference on New Aspects of Organic Chemistry (IKCOC-11), November 9-13, 2009, Kyoto, Japan.
- 5) Atsushi Wakamiya, Takafumi Araki, Kenji Mori, Shigehiro Yamaguchi, "pi-Conjugation in B-B Bond-Containing Polycyclic pi-Electron Systems and Their Dianions", The 11th

- International Kyoto Conference on New Aspects of Organic Chemistry (IKCOC-11), November 9-13, 2009, Kyoto, Japan.
- 6) Takanori Murakami, Kazufusa Yamazaki, Atsushi Wakamiya, and Shigehiro Yamaguchi, "Benzo-Fused BODIPY Derivatives: Synthesis and Properties", The 8th Joint IRTG Symposium University of Muenster and Nagoya University, September 28-29, Nagoya University, Nagoya, Japan.
 - 7) 名倉和彦, 趙 翠華, 若宮淳志, Stephan Irle, 山口茂弘, "ジボリルフェニレン骨格をもつ非平面性オリゴアレーンの蛍光特性", 第20回基礎有機化学討論会, 2009年9月28-30日, 群馬大学
 - 8) 荒木貴史, 森 憲二, 若宮淳志, 山口茂弘, "ジチエノ縮環 1,2-ジヒドロ-1,2-ジボリンジアニオンの π 共役様式および吸収特性", 第56回有機金属化学討論会, 2009年9月8-10日, 同志社大学, 京都
 - 9) 若宮淳志, "機能ホウ素化学: いかにかにホウ素の特性を機能発現に活かすか", 東京大学大学院工学系研究科 2009年度第1回化学学生命談話会. 東京大学, 2009年8月8日
 - 10) 名倉和彦, 趙 翠華, 若宮淳志, Irle Stephan, 山口茂弘, "ホウ素置換基を側鎖にもつ非平面性オリゴアレーンの蛍光特性", 日本化学会第89春季年会, 3E1-08, 2009年3月27-30日, 日本大学.
 - 11) 荒木貴史, 森 憲二, 若宮淳志, 山口茂弘, "ジチエノ縮環 1H,2H-1,2-ジボリンジアニオンにおける π 共役様式", 日本化学会第89春季年会, 3E1-07, 2009年3月27-30日, 日本大学.
 - 12) Atsushi Wakamiya, "pi-Conjugation in Boracycles: Borole, 1H,2H-1,2-Diborin Derivatives and Their Anionic Species", Asian International Symposium, March 29, 2009, Nihon University
 - 13) 若宮淳志, "ホウ素の特性を活かした機能性 π 電子系の創製", 日本化学会第89春季年会, 2009年3月27-30日, 日本大学.
 - 14) 村上貴宣, 若宮淳志, 山口茂弘, "ベンゾ縮環 BODIPY 誘導体の合成と物性", 日本化学会第89春季年会, 2E1-03, 2009年3月27-30日, 日本大学.
 - 15) 村上貴宣, 若宮淳志, 山口茂弘, "ベンゾ縮環で連結した BODIPY 誘導体の合成と物性", 名古屋大学グローバル COE プログラム第2回物質科学フロンティアセミナー, 2009年3月12-13日, 名古屋大学
 - 16) 若宮淳志, "機能有機ホウ素材料のための新たなホウ素置換基の開発", インフォーマルセミナー九州 2009, 2009年3月9-10日, 福岡
 - 17) 荒木貴史, 森 憲二, 若宮淳志, 山口茂弘, "1H,2H-ジボリン骨格をもつ新たな π 共役系化合物の合成と物性", 大学間連携事業第4回物質合成シンポジウム「合成化学とナノ科学の接点」, 2009年1月23-24日, 名古屋大学
 - 18) Kazuhiko Nagura, Cui-Hua Zhao, Atsushi Wakamiya, Stephan Irle, and Shigehiro Yamaguchi, "Fluorescence of Laterally Boryl-Substituted Nonplanar Oligoarenes", The 1st G-COE International Symposium on Elucidation and Design of Materials and Molecular Functions, January 13-14, 2009, Nagoya University.
 - 19) Atsushi Wakamiya, "Peripheral pi-Conjugation in Boracycles: Dianionic Species of Dithieno and Dibenzo Annulated 1H,2H-1,2-Diborins", The 6th joint seminar University of Muenster-Nagoya University, October 2-3, 2008, Nagoya University.
 - 20) 若宮淳志, 森 憲二, 荒木貴史, 山口茂弘, "ジベンゾおよびジチエノ縮環 1H,2H-1,2-ジボリン: 周辺 π 共役をもつジアニオン錯体の合成", 第55回有機金属化学討論会, 2008年9月29日, 大阪
 - 21) Atsushi Wakamiya, "pi-Conjugation in Boracycles: Dithieno-Annulated 1H,2H-1,2-Diborin and Its Dianion", The XIIIth International Conference on Boron Chemistry, September 21-25, 2008, Barcelona, Spain.
 - 22) 若宮淳志, "ホウ素を鍵元素に用いた π 電子系の機能発現: ホウ素の使い方とコツ", 第40回構造有機化学若手の会夏の学校, 山梨, 平成20年8月7日.
 - 23) 森 憲二, 若宮淳志, 山口茂弘, "1,2-ジボリン骨格を含む新規 π 電子系化合物の合成と物性", 日本化学会第88春季年会, 4K2-32, 2008年3月26-30日, 立教大学.
 - 24) 牧田直大, 若宮淳志, 山口茂弘, "可溶性と電子求引性をあわせもつ新規ジアリールボリル基の開発", 日本化学会第88春季年会, 4K1-11, 2008年3月26-30日, 立教大学.
 - 25) 杉田直也, 若宮淳志, 山口茂弘, "ヘキサおよびヘプタフェニル置換 BODIPY 誘導体の合成と物性", 日本化学会第88春季年会, 2K1-46, 2008年3月26-30日, 立教大学.
 - 26) 若宮淳志, "ホウ素を鍵元素に用いた高発光性有機固体の開発", 大阪電気通信大学・エレクトロニクス基礎研究所ワークショップ 2008年3月21日, 大阪.
 - 27) 若宮淳志, "ホウ素の特性を活かした π 電子系の機能発現", 文部科学省科学研究費補助金特定領域研究「元素相乗系化合物の化学」第3回若手コロキウム, 2008年3月14-15日, 大阪.
 - 28) 若宮淳志, "ホウ素の特性に基づく機能性 π 電子系化合物の設計と合成", 第4回有機

元素化学セミナー, 2007年11月19-20日, 京都.

29) 若宮淳志, “ホウ素の特性を活かした機能性 π 電子化合物の創製”, 第7回合成生体分子セミナー, 立命館大学, 平成19年11月13日.

30) Atsushi Wakamiya, “Design and Synthesis of Functional p-Electron Materials with Boron as a Key Element”, 4th OUS Hightech International Symposium, 岡山, 2007年11月8日

31) Cui-Hua Zhao, Atsushi Wakamiya, and Shigehiro Yamaguchi, “Highly Emissive π -Conjugated Materials Containing Bulky Boryl Groups at the Side Positions”, The 9th China-Japan Joint Symposium on Conduction and Photo-conduction in Organic Solids and Related Phenomena, October 27-29 (2007), Beijing, China.

32) Takuhiro Taniguchi, Ryo Hieda, Atsushi Wakamiya, Shigehiro Yamaguchi, “Boryl-Substituted Thienylthiazoles and Phenylpyridines as Efficient Electron-Transporting Materials”, The 2nd International Conference on Joint Project of Chemical Synthesis Core Research Institutions, August 7 (2007), Kyoto.

33) Atsushi Wakamiya, Kenji Mori, C.-H. Zhao, Naohiro Makita, and Shigehiro Yamaguchi, “Highly Emissive Organic Solids Containing Bulky Boryl Groups at the Side Positions of π -Framework”, 12th International Symposium on Novel Aromatic Compounds (ISNA-12), July 24 (2007), Awaji Island, Japan.

34) Takuhiro Taniguchi, Ryo Hieda, Atsushi Wakamiya, Shigehiro Yamaguchi, “New Electron Transporting Materials Containing Intramolecular B-N Coordination”, The 3rd joint seminar Muenster University - Nagoya University, April 19-20 (2007), Nagoya.

[産業財産権]

○出願状況 (計1件)

1) 名称: トラップ部材
発明者: 若宮淳志、野田敏昭、夏目秀子
権利者: 同上
種類: 特許
番号: 特願 2009-272077
出願年月日: 2009年11月30日
国内外の別: 国内

○取得状況 (計4件)

1) 名称: 有機ホウ素 π 電子系化合物及びそれを含有する材料
発明者: 山口茂弘, 若宮淳志, 森憲二, チヨウ ツイファ

権利者: 同上

種類: 特許

番号: 特開 2009-096809

取得年月日: 2009年5月7日

国内外の別: 国内

2) 名称: ベンゾアゾール骨格を含む有機材料及びそれを用いた発光素子

発明者: 山口茂弘, 若宮淳志, 猪飼正道, 野田浩司, 藤川久喜, 井手利久, 新免益隆, 飯塚幸彦

権利者: 同上

種類: 特許

番号: 特開 2008-130599

取得年月日: 2008年6月5日

国内外の別: 国内

3) 名称: ベンゾビスチアゾール骨格をもつ有機 π 電子系材料およびその製造方法

発明者: 山口茂弘, 若宮淳志, 梶原隆史, 井手利久, 新免益隆

権利者: 同上

種類: 特許

番号: 特開 2007-238530

取得年月日: 2007年9月20日

国内外の別: 国内

4) 名称: Preparation of organic boron p-electron system compounds as light-emitting materials

発明者: 山口茂弘, 若宮淳志, 森憲二, 趙翠華

権利者: 同上

種類: 特許

番号: WO 2007072691

取得年月日: 2007年6月28日

国内外の別: 国外

[その他]

(1) 2008年1月, ホウ素置換基を側鎖置換基として用いた一連の高発光性有機固体の開発に関する研究が, *Angew. Chem., Int. Ed.* 誌の “Highlight” で紹介. (“A New Design Strategy for Optoelectronic Materials by Lateral Boryl Substitution”, M. Elbing, G. C. Bazan, *Angew. Chem., Int. Ed.* **47**, 834 (2008))

(2) 2008年9月25日, Young Boron Chemist Award (IMEBORON, ホウ素国際学会) 受賞

(3) 2009年3月28日, 第58回日本化学会進歩賞 (社団法人日本化学会) 受賞

6. 研究組織

(1) 研究代表者

若宮 淳志 (WAKAMIYA ATSUSHI)

京都大学・化学研究所・准教授

研究者番号: 60362224

(2) 連携研究者

山口 茂弘 (YAMAGUCHI SHIGEHIRO)

名古屋大学大学院・理学研究科・教授

研究者番号: 60260618