

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 3 年 6 月 16 日現在

機関番号：12608

研究種目：挑戦的研究(萌芽)

研究期間：2019～2020

課題番号：19K22165

研究課題名(和文) 電子系機能物質化学の革新を招く供与性 結合エンジニアリング

研究課題名(英文) Dative pi-bond engineering for the development of functional pi-conjugated materials

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) 5,000,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、シクロブタジエン(CBD)の炭素-炭素結合を等電子的かつ分極したホウ素-窒素結合に元素置換したBN-CBD誘導体を合成し、その構造、光吸収・発光特性、および芳香族性を詳細に検討した。BN-CBD誘導体のB₂N₂四員環は基底状態で平面ひし形構造をとるが、三重項状態では非芳香族性の正方形構造をとることを理論計算によって明らかにした。興味深いことに、BN-CBD誘導体は脱気条件下、室温で、溶液中において蛍光発光よりも量子収率の高い青色燐光発光を示すことを見出した。本研究成果は、含BN結合化合物の新たな側面を明らかにすると共に、機能性ヘテロ環状化合物の新しい設計戦略を提供するものである。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究は、共役化合物の基礎的な構造と性質にフォーカスしたものであるが、得られた成果は、励起三重項状態を効率的に生じさせたり、エネルギーの高い三重項状態を実現するための新しい指針を提供する。これらの性質は、共役化合物を有機電子デバイスの部品として用いる上でも重要な要素である。本研究の知見を展開することで、高機能共役化合物を合理的に設計するための新しい設計戦略へと繋がることを期待できる。

研究成果の概要(英文)：In this study, we synthesized a BN-CBD derivative, in which the carbon-carbon bonds of cyclobutadiene (CBD) are replaced with isoelectronic and polarized boron-nitrogen bonds, and investigated the molecular and electronic structures as well as photophysical properties in detail. Theoretical calculations revealed that the B₂N₂ four-membered ring of the BN-CBD derivative has a planar rhombic structure in the ground state, but has a non-aromatic square structure in the triplet state. Interestingly, the BN-CBD derivative exhibits blue phosphorescence with a higher quantum yield than fluorescence emission even in solution at room temperature under degassed conditions. The present study sheds light on new aspects of BN-containing compounds and provides a new design guideline for photofunctional heterocyclic compounds.

研究分野：有機典型元素化学、超分子化学

キーワード：元素置換 供与性 結合 シクロブタジエン 芳香属性 Baird芳香族性 燐光 ホウ素 窒素

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

三配位のホウ素原子と窒素原子で構成される B-N 結合は、窒素原子上のローンペアがホウ素の空の 2p 軌道へ供与されることで、分極した二重結合性を示す。研究開始時点で、C-C 二重結合を B-N 結合へ元素置換するアプローチに基づく機能分子システムが多数報告されていた一方、その大半は、B-N 結合の分極に基づくバンドギャップ制御や結晶工学を指向したものであり、既存の π 電子系マテリアル設計の延長線上に位置づけられる。分子骨格の形状や対称性を工夫することで、基底状態において供与性 B-N π 結合の形成を制限することができれば、通常含 BN 化合物とは異なった振る舞いを示すことが期待できる。例えば、B-N 結合を四員環構造へととり込んだ B_2N_2 四員環をもつ化合物 (BN-CBD) は環状 4 π 電子系を有し、元素置換されたシクロブタジエン (CBD) とも捉えることができる (図1)。BN-CBD 誘導体は反芳香族性による不安定化を避けるために、四員環が非平面化するか、あるいは B-N 結合間に供与性 π 結合が形成されずに局在化した電子構造を示すことが予想できる。BN-CBD 誘導体は、含 B-N 結合化合物の新しい性質を検討するための格好の物質系と考えられるが、研究開始当初、合成研究の副生成物としての報告例が数例あるものの、物性に関する報告例は皆無であった。

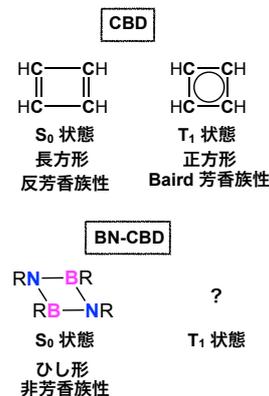


図1. CBD と BN-CBD 誘導体の模式図.

2. 研究の目的

本研究では、ホウ素-窒素 (B-N) 結合において形成される供与性 π 結合を合目的的にエンジニアリングするための基礎化学を確立することを目指し、その基盤として、BN-CBD 誘導体の構造・物性を詳細に検討することとした。芳香族性の環状 6 π 電子系を有するベンゼン環は、多様な有機材料やナノカーボンを構成する基本骨格である。一方、CBD は反芳香族性の環状 4 π 電子系を代表する化合物であるが、反応性が極めて高く安定な物質として取り扱うことができないため、その機能化学は未開拓である。BN-CBD 誘導体の電子・光電子物性の検討を通じて、元素置換シクロブタジエンの機能化学を開拓するとともに、機能分子の新たなビルディングブロックを創出することを目的とした。

3. 研究の方法

本研究では、BN-CBD 誘導体として、ホウ素原子と窒素原子に嵩高いメシチル基 (2,4,6-トリメチルフェニル基) が導入された化合物 **1** (図2a) を用いることとした。 B_2N_2 四員環は加水分解性を示すが、**1** はメシチル基による立体保護を受けているため、空気や水に対しても安定であるため、様々な分光測定を容易に行うことができる。化合物 **1** を用いて、光吸収・発光特性を詳細に検討した。また、理論計算により、化合物 **1** およびその母体化合物 (水素置換体) の基底状態および励起状態における電子構造とエネルギーを評価した。また、BN-CBD 誘導体の芳香族性についても、理論計算による検討を行った。基底状態において CBD は、環状 4 π 電子系に基づく反芳香族性を示す一方、三重項 (T_1) 状態において芳香族性を示すことが理論的に示されている (Baird 芳香族性: N. C. Baird, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 4941)。

4. 研究成果

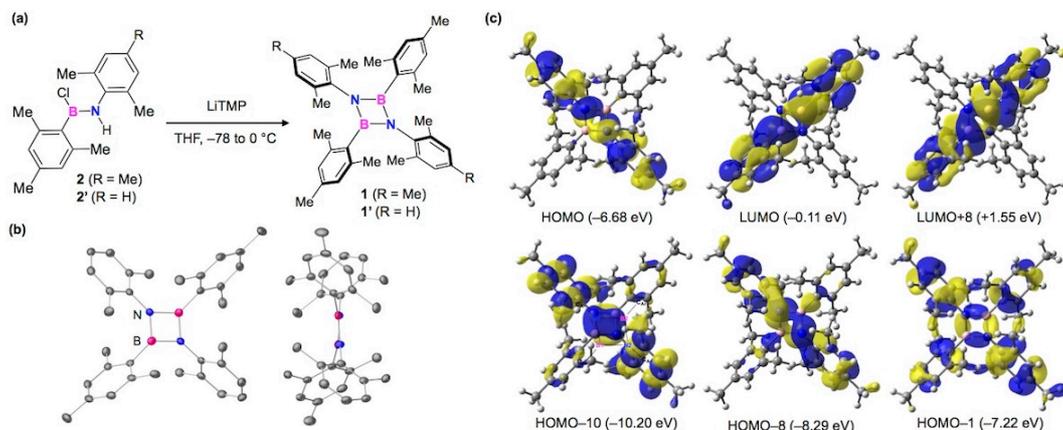


図2. (a) BN-CBD 誘導体 **1** および **1'** の合成. (b) 化合物 **1'** の結晶構造. (c) 化合物 **1** の基底 (S_0) 状態の分子軌道とエネルギー (M06-2X/6-311G(2,d,2p)//M06-2X/6-311G(d,p) level).

アルゴン下、THF 中でアミノボラン **2** に対してリチウムテトラメチルピペリジド (LiTMP) を作用させることで、**1** を収率 45% で合成した (図2a)。化合物 **1** の単結晶 X 線構造解析を試みたが、ホウ素原子と窒素原子の静的なディスオーダーのため、詳細な分子構造を明らかにすること

はできなかった。そこで、窒素原子上のメシチル基を 2,6-ジメチルフェニル基で置き換えた **1'** を同様の手法で合成したところ、良好な単結晶試料の作製に成功し、芳香環が置換した BN-CBD 誘導体の詳細な分子構造を明らかにすることができた (図 2a,b)。化合物 **1'** の B₂N₂ 四員環は平面ひし形構造をとっていた。理論計算により最適化した **1** の基底状態 (S₀ 状態) の構造も平面ひし形であり、**1'** の結晶構造とよく類似していた (図 2c)。この最適化構造において、HOMO は窒素原子と窒素原子上の芳香環に局在化しており、LUMO はホウ素原子とホウ素原子上の芳香環に局在化している特徴的な分子軌道が見られた (図 2c)。

以上を踏まえて、**1** の光吸収・発光挙動を検討した。脱気条件下、298 K におけるメチルシクロヘキサン (MCH) 中の吸収および発光スペクトルを図 3a に示す。化合物 **1** は、326 nm に肩をもつ吸光度の小さい吸収端と、ストークスシフトの大きい 428 nm の青色発光を示した (298 K における全発光の量子収率 5.8%)。興味深いことに、この発光は、減衰速度定数 $k_d = 19 \mu\text{s}^{-1}$ の短寿命成分と、 $k_d = 1.4 \mu\text{s}^{-1}$ の長寿命成分の 2 成分を含んでいることを見出した (図 3b)。また、スペクトル形状は時間変化しなかった。早い成分は蛍光発光と帰属できる。77 K において遅延成分のみを観測したところ (図 3c)、全発光スペクトル (図 3a) と同一波長帯に現れることが明らかになった。この遅延発光は、酸素存在下では大幅に強度が減衰することから、三重項を経由した発光である (図 3b)。

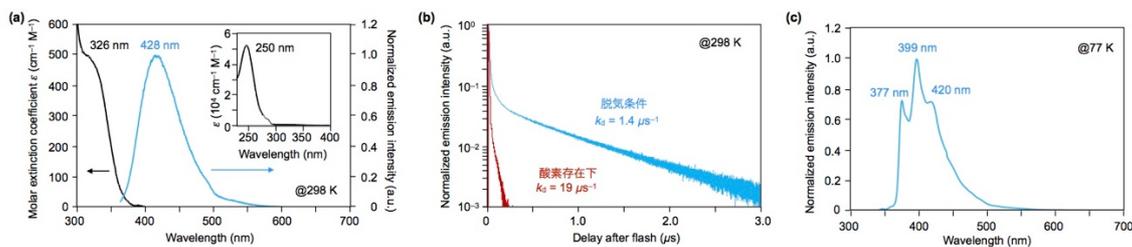


図3. (a) 脱気条件下、メチルシクロヘキサン (MCH) 中での **1** の吸収および発光スペクトル (298 K). (b) 脱気条件下および酸素存在下における **1** の発光減衰プロファイル (298 K). (c) 77 K における **1** の遅延発光スペクトル。

三重項を経由した発光には、燐光と熱活性化型遅延蛍光 (TADF) が考えられる。化合物 **1** に観測された遅延発光の帰属を行うために、発光挙動の温度依存性を検討した。温度を下げると、酸素脱気条件下の全発光は、同じスペクトル形状のまま強度が増加した (図 4a)。発光の減衰曲線の強度も温度が低下すると増加した (図 4b,d)。TADF の場合は、発光に T₁ → S₁ 逆項間交差の過程を伴うため、昇温により遅延発光成分が増大することが考えられるが、**1** の発光減衰曲線の温度依存性においては、昇温により遅延成分が単調に減少した。この観測結果から、**1** の遅延発光は燐光であると帰属した。興味深いことに、室温を含む広い温度範囲に渡って、燐光発光の相対量子収率は蛍光発光よりも高い (図 4c)。一般的に、三重項状態は溶液中では即座に失活してしまうことを踏まえると、**1** の発光挙動は極めて特異である。

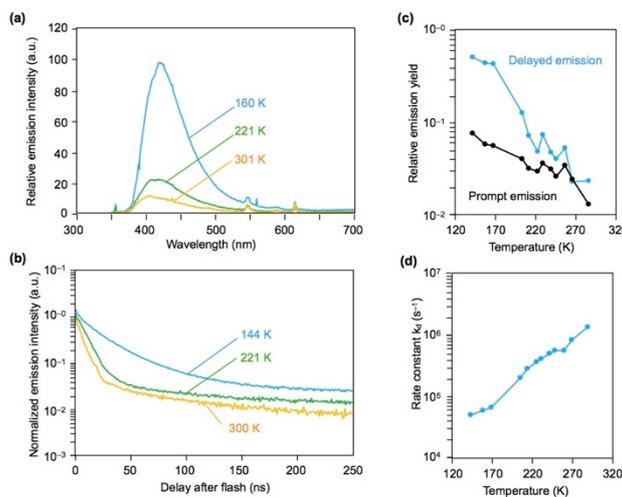


図4. 化合物 **1** の(a)全発光スペクトル強度、(b) 発光減衰曲線、(c) 蛍光および遅延発光の相対量子収率、および(d)遅延発光の減衰速度定数の温度依存性 (脱気条件下、MCH 中)。

上記の分光測定結果をより深く理解するために、理論計算により **1** の励起状態の構造、エネルギー評価および交換交差過程を検討した。前述の通り **1** は S₀ 状態で平面ひし形構造をとるが、最適化した S₁ および T₁ 状態の構造は正方形であった (図 5a)。これらの最適化構造を基に計算した、各構造における S₀、S₁、および T₁ 状態のエネルギーを図 5b に示す。計算によれば、S₀ 構造において、光吸収に対応する S₀ → S₁ の垂直遷移は 4.078 eV (振動子強度 $f = 0.0004$) のエネルギーを必要とするが (図 5b)、これは実験値 (3.8 eV) とよく一致している (図 3a)。また、蛍光発光に対応する、S₁ 構造での S₀ → S₁ 遷移に対応するエネルギーは 3.348 eV であり、蛍光発光波長と一致する結果が得られた。S₁ 構造における S₁ 状態と T₁ 状態のエネルギー差はわずか 0.103 eV であり、分子内で分離した HOMO と LUMO をもつ **1** の電子構造を反映している。また、T₁ → S₀ 遷移に対応するエネルギーは 3.226 eV であり、蛍光と燐光の発光波長がほぼ同一である実験結果をよく説明できる。

励起状態における項間交差の効率について、PySOC プログラム (*J. Chem. Theory Comput.* **2017**, *13*, 515) を用い、各遷移に対応するスピン-軌道相互作用定数 (SOCC) を計算することで評価した。 S_1 構造における $S_1 \rightarrow T_1$ 項間交差に関する SOCC の値はわずかに 0.01 cm^{-1} であり、効率が低いことが予想された。一方、 $S_1 \rightarrow T_2$ 項間交差の SOCC は 3.37 cm^{-1} と有意な値であった。今回検討した計算レベルでは、 T_2 状態は S_1 状態よりもエネルギーが 0.369 eV 高いものの、項間交差の効率を踏まえると、全体として **1** は $S_1 \rightarrow T_2 \rightarrow T_1 \rightarrow S_0$ という経路で燐光発光していると予想される。なお、 T_1 構造における $T_1 \rightarrow S_1$ 逆項間交差の SOCC は 0.05 cm^{-1} と低いいため、理論計算からも、**1** の遅延発光は TADF ではなく燐光であることが支持される。

化合物 **1** の励起状態における構造最適化結果は、**1** と CBD の類似性を示唆した。CBD は S_0 状態において、 4π 電子系の環状非局在化を避け、二重結合が局在化した長方形構造をとる (図 1)。一方、 T_1 状態では Baird 芳香族性を示し、正方形構造をとる。化合物 **1** は S_0 状態でひし形構造であるが、 T_1 状態で正方形をとる。この構造特性から、**1** が励起状態で芳香族性を示す可能性があると考え、**1** の芳香族性について検討することとした。 T_1 状態における CBD、**1** の母体化合物 ($B_2N_2H_4$)、および **1** の最適化構造を用いた ACID 計算および NICS (1)_{zz} 計算結果を図 6 に示す。CBD においては、ACID プロットにおいて明確なジアトロピック環電流がみられ、NICS (1)_{zz} 値 (-18.4 ppm) は負に大きく、 T_1 状態において明確な芳香族性を示すことがわかる。一方、**1** においては B_2N_2 環に環電流は見られず、NICS (1)_{zz} 値の値も小さいことから、正方形構造は CBD と類似しているものの、**1** は T_1 状態において芳香族性を示さないと結論づけられる。化合物 **1** が正方形を示す理由として、メシチル基間の弱いファンデルワールス相互作用が寄与している可能性がある。化合物 **1** 自体は励起状態芳香族性を示さないが、母体の $B_2N_2H_4$ (D_{2h} 対称性) に対する計算結果は、CBD よりもやや弱いものの励起状態芳香族性を示す可能性を示唆している。

まとめと展望

以上、本研究では、BN-CBD 誘導体 **1** の構造、物性評価を通じて、含 BN 結合化合物の新たな側面を明らかにした。環状 4π 電子系のジオメトリーに BN 結合を導入することで、供与性 π 結合の形成が抑制される一方、ホウ素原子と窒素原子にそれぞれ空軌道とローンペアが局在化し、興味深い励起状態特性が発現することを見出した。化合物 **1** は室温、溶液状態で蛍光発光よりも量子収率の高い青色燐光発光を示す特異な分子である。 T_1 状態のエネルギーが高い特性を利用すれば、有機 EL 素子のホスト材料として有用である可能性もある。化合物 **1** の誘導体は、置換基によっては励起状態芳香族性を示す可能性が示唆される。本研究をさらに展開すれば、基底状態のみならず、励起状態における構造、物性、芳香族性を制御できる新しい分子系の構築に繋がると期待される。

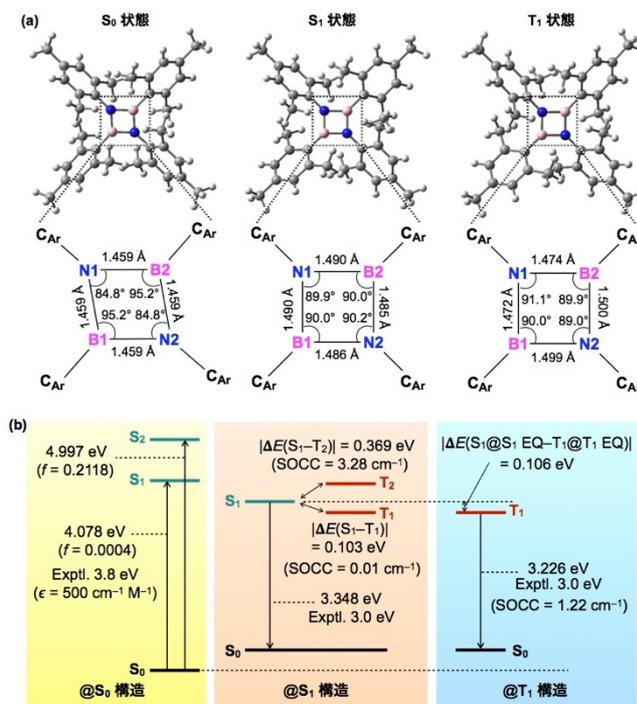


図5. (a) 化合物 **1** の S_0 、 S_1 、および T_1 状態の最適化構造 ((TD-)M06-2X/6-31G(d,p) level). (b) 各最適化構造における基底状態と励起状態のエネルギー差 ((TD-)M06-2X/6-31G(2d,2p) calculation with the solvation effect of MCH).

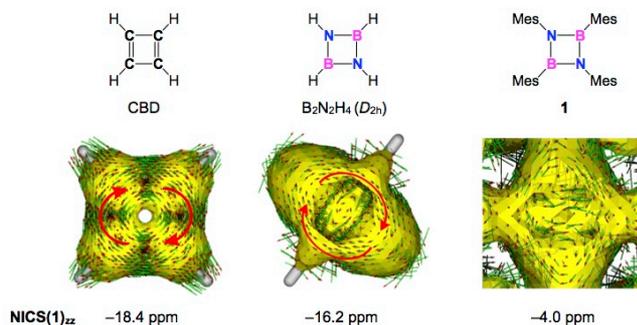


図6. CBD、 $B_2N_2H_4$ 、および **1** の T_1 状態における ACID プロットおよび NICS (1)_{zz} 値 (M06-2X/6-311++G(2d,2p)//TD-M06-2X/6-311++G(2d,2p) level).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 0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 -
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 -
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 Murata Yukihiro, Matsunagi Kenta, Kashida Junki, Shoji Yoshiaki, Ozen Cihan, Maeda Satoshi, Fukushima Takanori	4. 巻 -
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 -
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 -

〔学会発表〕 計8件（うち招待講演 3件/うち国際学会 2件）

1. 発表者名 遠藤直人、庄子良晃、福島孝典
2. 発表標題 ジアザジボレチジン誘導体の開環反応を利用した直鎖状BN 共役オリゴマーの合成
3. 学会等名 第30回基礎有機化学討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Yoshiaki Shoji
2. 発表標題 9-Borafluorene-Mediated Benzannulation of Alkyne Derivatives: The Mechanism and Applications
3. 学会等名 18th International Symposium on Novel Aromatic Compounds (ISNA-18) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 遠藤直人、庄子良晃、福島孝典
2. 発表標題 ジアザジボレチジンの開環反応による直鎖状BN 共役ポリマー合成へのアプローチ
3. 学会等名 第100回日本化学会春季年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Yoshiaki Shoji
2. 発表標題 Development of electron-deficient boron compounds and their organic transformations
3. 学会等名 Center for Functional SeNsor & Actuator (CFSN) Seminar (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 塚田 哲義、庄子 良晃、高 秀雄、福島 孝典
2. 発表標題 新規ジボリルアセチレン誘導体の合成と性質
3. 学会等名 日本化学会第101春季年会
4. 発表年 2020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 2020年

1. 発表者名 村田幸優、馬縹賢太、庄子 良晃、Ozen Cihan、前田理、福島孝典
2. 発表標題 連続的1,2-カルボホウ素化により得られる含ホウ素環状 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 2020年

1. 発表者名 庄子良晃
2. 発表標題 ホウ素と 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 (招待講演)
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

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
研究協力者	福島 孝典 (Fukushima Takanori)		
研究協力者	佐藤 大河 (Sato Taiga)		
研究協力者	菓子田 惇輝 (Kashida Junki)		

6. 研究組織（つづき）

	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
研究協力者	村田 幸優 (Murata Yukihiro)		
研究協力者	塚田 哲義 (Tsukada Tetsuyoshi)		

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			
スウェーデン	Uppsala University			