

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年 6月 5日現在

機関番号：13901

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2010～2011

課題番号：22850008

研究課題名（和文）

典型元素の特性を活かした動く3次元 π 電子系の開発研究課題名（英文）Development of Flexible 3D π -Electron System with Main Group Elements

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

研究成果の概要（和文）：

ホウ素中心に従来のような嵩高い保護基や窒素原子などの導入を必要としない、安定な含ホウ素 π 共役平面という新たな骨格を有機合成により構築し、その物性を詳細に検討した。これまで、 π 電子系の周辺部にホウ素を導入した分子は数多く報告されているが、中央にホウ素を埋め込んだ π 電子骨格は、誰もが懂れていた構造でありながら、その合成の困難さ故に報告はこれまで皆無であった。また一方で、物理化学的な手法によって得られる「ホウ素ドーブグラフェン」は同様の含ホウ素 π 共役構造であり、魅力的な材料特性を示すものの、分子量も形状も揃っていないことから、科学的な電子状態の解明には至っていない。いわば本研究は、「ホウ素ドーブグラフェン」をボトムアップ合成し、形状のそろった単一化合物として扱うことを可能にした最初の研究である。

研究成果の概要（英文）：

We disclose a new planarized triarylborane in which the tri-coordinated boron atom is embedded in a fully fused polycyclic π -conjugated skeleton. The compound shows high stability toward oxygen, water, and silica gel, despite the absence of steric protection around the B atom. Reflecting the electron-donating character of the π -skeleton and the electron-accepting character of the B atom, this compound shows broad absorption bands that cover the entire visible region and a fluorescence in the visible/near-IR region. In addition, this compound shows dramatic property changes upon formation of a tetra-coordinated borate, such as thermochromic behavior in the presence of pyridine.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	1,250,000	375,000	1,625,000
2011年度	1,150,000	345,000	1,495,000
総計	2,400,000	720,000	3,120,000

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：ホウ素、 π 電子系、近赤外蛍光、サーモクロミズム

1. 研究開始当初の背景

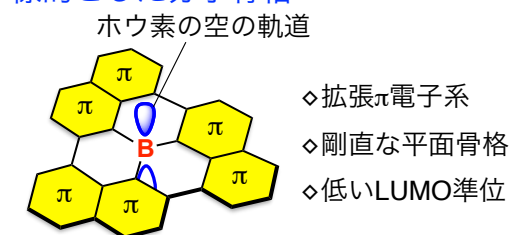
「ホウ素ドーピンググラフェン」は、半金属的なグラフェンとは異なり半導体特性を示したり、リチウムイオン電池の負極材料として高い電気容量と高速充放電に対する高いサイクル特性を示すことなどから、魅力的な特性をもつ材料として物理化学の分野で注目されている。しかしながら、物理学的な手法によって得ることができる「ホウ素ドーピンググラフェン」は、分子量も形状も揃っていないことから、科学的な電子状態の解明には至っていない。今回我々は、「ホウ素ドーピンググラフェン」のボトムアップ合成を意識し、形状のそろった単一化合物として、ホウ素を中央にもつ縮合多環式 π 共役分子を開発し、その電子状態を詳細に解明することに成功した。

有機エレクトロニクス分野における課題の一つに、電子輸送性有機材料の開発が挙げられる。正孔輸送材料では様々な改良が進められているのに対して、電子輸送材料はフラーレン誘導体にほぼ限られており、デバイス性能のさらなる向上には、より高い電子移動度と電子受容性をもつ有機分子の開発が鍵となる。その分子設計の指針として注目されるのが、炭素原子からなる π 共役骨格にホウ素を組み込むことによる電子構造の修飾である。三配位ホウ素は電子をもたない空の p 軌道を持ち、 π 電子系の電子受容性を向上させるのに適した元素である。しかし、有機ホウ素化合物は一般に空気や水に対して不安定であり、材料に用いるにはホウ素を安定化させる必要がある。従来の安定化の手法として、1) 嵩高い置換基による立体保護、2) 非共有電子対をもつ窒素や酸素原子の導入、という2つが挙げられる。しかし、これらの方法は重大な欠点として、分子間の立体反発による電子移動度の低下、または、ホウ素の空軌道が窒素や酸素の非共有電子対により埋まってしまうことによる電子受容性の低下を伴う。これに対し山口らは、トリアリールボランのアリール基を sp^3 炭素で架橋し、ホウ素周りを平面に固定することによる有機ホウ素化合物の安定化を提案、実証した (Zhou, Z.; Wakamiya, A.; Kushida, T.; Yamaguchi, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 4529.)。しかし、ここでも sp^3 炭素架橋部位に起因する π 共役系の切断と立体反発のせいで、依然として電荷移動に有利な π -スタック構造は達成されていなかった。

2. 研究の目的

申請者は、平面三配位ホウ素を中央にもつ、初めての縮合多環式 π 共役分子の合成及びその物性の解明を目的とした。トリアリールボラン類のアリール基を全て直接連結させることで、ホウ素周りを全て sp^2 炭素で構成

標的とした分子骨格



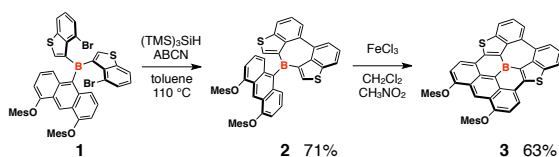
する。 π 共役系が拡張された分子構造は平面で剛直になり、ホウ素原子の安定化に加えて、電荷移動に有利な π スタック積層構造が期待できる。また、中心ホウ素の空軌道は、骨格全体に非局在化した周辺の π 軌道と有効に共役できるため、低いLUMO準位をもち、高い電子受容性をもつと期待される。

3. 研究の方法

本研究では、まずアリール基の分子内環化反応の検討を行った。得られた化合物のX線結晶構造解析により、分子構造と固体状態の分子間相互作用を明らかにした。また、光物性測定及び理論計算により、分子骨格の電子構造を考察した。さらに、ルイス塩基との錯形成挙動から、ホウ素のルイス酸性を見積もり、縮環構造がホウ素の配位数変化に及ぼす影響を調べた。

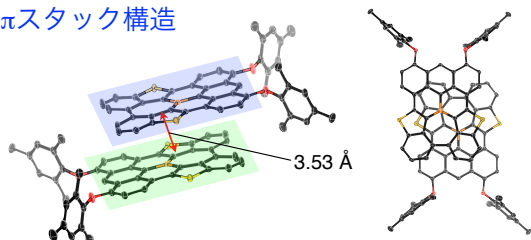
4. 研究成果

申請者は、アントリルビス(ベンゾチエニル)ボラン誘導体を原料とし、段階的に分子内環化反応を行うことで三つのアリール基を全て縮環させ、標的化合物 **3** を合成した。すなわち、**1** に対して、ケイ素試薬を用いた分子内ラジカル環化反応を行うことにより二つのベンゾチエニル基を縮環させ **2** を合成した。続いて塩化鉄を用いた酸化的環化反応を行うことによりアントリル基を二箇所縮環させ、目的物 **3** を得ることに成功した。この際、酸化的環化反応の反応点の制御のために、アントリル基への嵩高い電子供与基(-OMe)の導入が必要であった。**3** は空気、水、シリカゲルに対して高い安定性を示すことが明らかにされた。また、画期的なことに、一連の合成過程でグローブボックスを一切必要としないことが示された。



化合物 **3** のX線結晶構造解析の結果、ホウ素は平面三配位構造をとっており、分子は高い平面性を示した。さらにパッキング構造に

πスタック構造



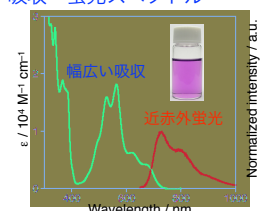
においては、分子軌道の重なりが大きいπスタックによる二量体を形成していることが明らかとなり、その面間距離は 3.53 Å であった。空気や水に対して安定なトリアリールボラン類において、このような典型的なπスタック構造がみられたのは本研究が初めてであり、このことは、従来のホウ素化合物が抱えていた問題（嵩高いホウ素保護基によって分子間の軌道相互作用が弱くなり、電荷移動が期待できない）が克服可能であることを示した結果である。

得られた骨格の電子構造を知るために光物性測定及び理論計算を行った。**3** は溶液状態において紫色を呈し、紫外可視吸収スペクトル測定の結果、可視領域の全域を覆う幅広い吸収帯を示した。また、トリアリールボラン類としては稀な近赤外領域での蛍光を示した。次に DFT 計算 (B3LYP/6-31G(d))

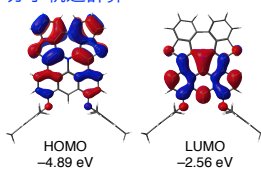
による**3**の構造最適化及び分子軌道計算を行った。その結果、HOMOは骨格に広く非局在化して高いエネルギー準位をもち、LUMOはホウ素とアントラセン部位に非局在化して低いエネルギー準位をもつことがわかった。TD-DFT 計算 (B3LYP/6-31G(d)) を行ったところ、最長の極大吸収波長は HOMO から LUMO への遷移に帰属された。このような**3** の特徴的な光物性は、2.3 eV という狭い HOMO-LUMO ギャップに起因している。

さらに、**3** のルイス酸性について調べるために、フッ化物イオンによる滴定実験を行った。その結果、室温でのフッ化物イオンとの会合定数は $1.3 \times 10^5 \text{ M}^{-1}$ であり、これは平面固定していないトリアリールボランの $3.3 \times 10^5 \text{ M}^{-1}$ とほぼ同程度の値だった。即ち、π共役平面に埋め込まれていてもホウ素のルイス酸性は維持されていることが示された。また、フッ化

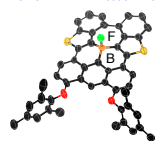
吸収・蛍光スペクトル



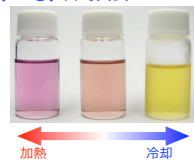
分子軌道計算



フッ化物イオン錯体の結晶構造



サーモクロミズム



物イオン錯体の結晶構造から、ホウ素は四配位構造へ変化したものの、分子の平面性は比較的維持されていることがわかった。さらに、THF とピリジンとの混合溶媒中において、三配位ホウ素種と、ピリジンが配位した四配位ホウ素種との平衡を温度制御し、溶液の色を紫から黄色へと鮮やかに変化させるサーモクロミズムを達成した。

申請者は上述の合成、物性評価、分子軌道計算の全てを担当した。以上の成果は、一流国際化学雑誌である **Journal of the American Chemical Society** 誌に採録が決定し、さらに特に注目度の高い論文として“**JACS Spotlights**”に選出された。

さらに今後は、含ホウ素多環式芳香族炭化水素(PAH)の開発に取り組む。近年、フラーレン、カーボンナノチューブ(CNT)、グラフェンなどの炭素骨格は大きな注目を集めており、幅広い分野で研究が行われている。有機化学の観点からは、材料としての応用に向けた電子構造の解明、化学修飾による物性の向上、ボトムアップ型の精密有機合成を目的として、炭素骨格の部分構造をもつ多環式芳香族炭化水素(PAH)の合成が盛んに行われている。例えば、コラスレンやスマネンなどのボウル型分子や、シクロパラフェニレンのような環状分子、二次元シート状のフェナレニルやヘキサベンゾコロネンなどである。これらの PAH は、官能基の導入や構造の拡張によって様々に構造修飾されている。一方、骨格の炭素原子を別の元素に置換した構造修飾の例は少ない。特にホウ素を含む CNT、グラフェンは物理化学の分野で形状の揃っていない混合物として得られているが、その部分骨格をもつ PAH の合成例はホウ素-窒素結合を持つものに限られる。その理由はホウ素がもつ空気や水に対する不安定性に起因している。一般的な有機ホウ素化合物は、ホウ素上の嵩高い保護基や窒素、酸素原子と共存させることで安定化されていたため、π共役系の内部にホウ素だけを組み込むことが難しかった。ホウ素-窒素ペアの導入とホウ素のみの導入は、生成物の電子数が異なるために、ホウ素-窒素結合をもつ分子だけでは、含ホウ素炭素骨格の物性を説明できない。従って、分子中央の炭素をホウ素に置換することが、分子物性や材料物性へどのような影響を及ぼすかを明らかにするために、含ホウ素 PAH の合成が不可欠である。現在、含ホウ素グラフェンの単一構造体の単離に向けて、含ホウ素ナノグラフェンを標的化合物として、既に研究を始めている。

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 1 件)

① Shohei Saito,* Kyohei Matsuo, and Shigehiro Yamaguchi.*

“Polycyclic π -Electron System with Boron at Its Center”

J. Am. Chem. Soc. **2012**, DOI: 10.1021/ja3036042. 査読有

(Highlighted in JACS Spotlights)

〔学会発表〕 (計 2 件)

① 【口頭発表、査読なし】

松尾恭平, 斉藤尚平, 山口茂弘

「トリアリールボランの分子内ラジカル環化反応による含ホウ素縮合多環式 π 共役系の合成と物性」

日本化学会第 92 春季年会、1M1-27、慶應義塾大学、2012 年 3 月 25 日

② 【ポスター発表、査読なし】

松尾恭平, 斉藤尚平, 山口茂弘

「デヒドロベンゾ[12]アヌレンからのトリベンゾフルバレン骨格の形成」

日本化学会第 91 春季年会、1PC-071、講演予稿集、2011 年 3 月 26 日

〔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://www3.chem.nagoya-u.ac.jp/wordpress/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

斉藤 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