

令和 3 年 6 月 14 日現在

機関番号：11301

研究種目：挑戦的研究(萌芽)

研究期間：2019～2020

課題番号：19K22210

研究課題名(和文)共有結合性有機二次元物質の創製

研究課題名(英文)Creation of Covalent Organic 2-Dimensional Materials

研究代表者

瀧宮 和男(Takimiya, Kazuo)

東北大学・理学研究科・教授

研究者番号：40263735

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、これまで未知であった2,3-ジヒドロキシフェニルボロン酸ユニットの繰返し構造をもち、電子系が密に充填した二次元構造体の合成研究を行った。「単量体」である環状四量体の合成、精製、構造同定に成功し、そこから得た合成と構造の知見を基に、二次元構造体の合成に挑んだ。結果的には完全な単離・同定に至っていないが、前駆体の合成法の確立や種々の条件下で構造体合成を試みた結果、目的物に類似した生成物を得た。二次元構造体は難溶性のため同定手法は限られるが、本研究ではモデル化合物の理論計算によりIRやXRDの結果の予測や実測値と比較し同定を試みることで、目的物の存在の可能性を掴むことができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究で合成に成功した環状四量体は全くの新規化合物であるだけでなく、合成が容易なうえに発光特性を持つなど、今後学術的な観点からその可能性を検討するに値すると考えられる。また、その構造モチーフはこれまでにない高密度に電子系が集積した構造であることから、新たな機能性期待される。一方、最終の標的化合物であった二次元構造体の単離、同定には至っていないものの、その前駆体化合物の合成法、また、目的物同定のための計算の利用などの手法は、今後の同分野の研究活動に貢献できると考えている。

研究成果の概要(英文)：In this study, synthetic studies of a two-dimensional covalent structure that has a repeating structure of 2,3-dihydroxyphenylboronic acid units were carried out. The target compounds were completely unknown, and they are characterized by their densely packed  $\pi$ -electron systems. The synthesis, purification, and identification of the cyclic tetramer, which is a "monomer" of the target two-dimensional covalent structure, were perfectly achieved, which gave us critical knowledges on the synthesis and structure of the ultimate target. With the knowledges, the synthesis of the two-dimensional covalent structure was attempted; the precursor of the target was successfully synthesized, and the synthetic trials by using the precursor were carried out. Unfortunately, the complete isolation and characterization were not achieved, but with the aid of theoretical calculations to simulate the structure and properties of the target, it can be concluded that the target is formed in the reaction.

研究分野：有機化学、材料化学、物理有機化学

キーワード：環状化合物 有機ホウ素化合物 共有結合性有機構造体 単結晶X線構造解析

### 1. 研究開始当初の背景

現在の電子・情報技術を支えるシリコン半導体に代表される無機固体を基盤とする半導体材料が成熟する一方で、近年、新たな半導体材料に関する興味が広がっている。既に実用化されている酸化物半導体に加え、有機半導体、カーボンナノチューブ、グラフェン、遷移金属カルコゲナイドなど、新たな材料系が基礎、応用の両面から研究されている。研究代表者の瀧宮は有機半導体研究に従事する中で、グラフェンや遷移金属カルコゲナイドなどの二次元物質にも興味をもってきた。そして、「二次元物質を有機物でボトムアップ的に構築できないか」ということを考える中で、共有結合性有機構造体 (COF) の構築の際に多用されるジオキサボロール環形成反応を用い、 $\pi$ 電子系を密に集積した剛直で平面性の高い構造体を着想した。それが即ち本研究で標的とする共有結合性有機二次元物質 (CO2DM、図1) であり、その実現可能性を検討するため、最小単位である2,3-ジヒドロキシフェニルボロン酸前駆体 (1、図2) を用い、その環状四量体 (2、図2) の合成を予備的に試みてきた。検討開始当初、1、2はいずれも単純な化合物であるので合成は容易と思われたが、前駆体の精製、保護基の選択と脱保護の条件の精査など、想定外の難しさがあり最終的に1年以上の検討を要したものの、予備的に2を得る条件を見出ただけでなく、単離精製と単結晶化にも成功し、X線単結晶構造解析も行うことが出来た。そして、2が期待通り平面性の高い化合物であること、前駆体の合成法や保護基の種類、また、環化反応の条件など、いずれに関しても基礎的な知見が得られたことを受け、CO2DMの合成に挑戦する準備が整ったと判断した。また、カテコール部位とボロン酸部位の数を制御した前駆体を用いれば種々のオリゴマーも合成できるという着想を得て、脱水縮合を経るジオキサボロール環形成を基軸とした一連の有機二次元物質の開拓を挑戦的研究として提案した。

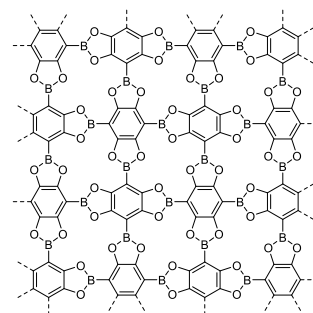


図1. 標的とする共有結合性有機二次元物質 (CO2DM) の構造

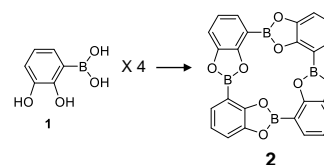


図2. CO2DMの最小単位である2の構造と合成

### 2. 研究の目的

物質化学は新奇な化合物の発見により大きく進展してきた。このため従来の枠組みに収まらないような新たな化学種の創出は、物質化学の非連続的な進歩のために特に重要である。本研究は、そのような新奇な化学種としてポテンシャルをもつと期待されるベンゼン環とジオキサボロール環から構成される二次元的シート状化合物群 (共有結合性有機二次元物質 (Covalent Organic 2-Dimensional Material: CO2DM)) の創製を目的とした。標的化合物である CO2DM (図1) の構成ユニットはベンゼン環とジオキサボロール環であり、共有結合性有機構造体 (Covalent Organic Framework: COF) 分野で多用されているものである。一般に COF はボロン酸、またはカテコール部位を複数有する二種類の前駆体から合成され、ベンゼン環を基本構造とし 60 度の結合角で構成されるためハニカム構造となり、必然的に大きな空孔を持ち高密度に共役系が集積する構造を取りえない。これに対し、本研究では一つのベンゼン環上にカテコールとボロン酸部を互いに直交するように導入した前駆体 (3、図3a) を用い、空孔部が小さくベンゼン環が密に集積した新たな様式の有機二次元物質 CO2DM を開発する。更にカテコールとボロン酸部位の数が異なる前駆体 (4, 5、図3b) を用意し、それらの比を変えジオキサボロール環構築反応に供することで形と大きさが制御された一連のナノ二次元物質 (CO2D オリゴマー) の合成も検討する (図3c)。これらは形と大きさが制御されたナノサイズの有機二次元物質と見ることが出来、サイズによる物性や凝集状態への影響、特性の違いなどを検討するとともに、構造同定が容易ではないと予想される最終的な標的である CO2DM の比較対象化合物とすることとした。

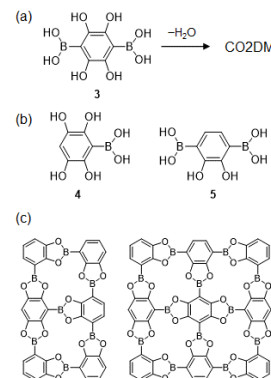


図3. (a) CO2DM 前駆体、(b) CO2D オリゴマー用前駆体、及び(c) CO2D オリゴマーの分子構造

### 3. 研究の方法

合成研究：研究開始時点で、前駆体 1 の合成とその環状四量体 (2) の合成検討を予備的に行い (図2) 以下の知見を得ていた。(1) カテコールを原料にカテコール部位を適切に保護し、ボロン酸を導入することで 1 が合成できる。(2) 保護された 1 を温和な条件で脱保護すると、2 が得られる。(3) 得られた 2 は、質量分析で安定な分子イオンピークを与え、また、(4) 予備的 X

線構造解析の結果、高い平面性を持つ。これらのことを受け、本研究では、(1) カテコール、及びテトラヒドロキシベンゼンを原料に、保護基とボロン酸部の導入により前駆体 **1, 3, 4, 5** を合成する。(2) 保護基の除去と脱水反応を経る環化により、オリゴマー (図 3c) や CO2DM の合成を行う。**2** の合成に関する予備検討から、合成において鍵となるのは保護基の選択であり、安定性や脱保護条件を考慮し、適切な保護基を選び前駆体の合成を行う。そして、これらを用い様々なサイズの CO2D オリゴマーと二次元構造体である CO2DM を得る。構造同定は解析の容易な小オリゴマーから段階的に行い、分子サイズの効果を確認しながら、最終的に CO2DM の同定に結び付ける。

構造決定：予備的に合成した **2** の構造解析に成功していたものの、その R 値は 10% を超えており、精密化が必要であった。**2** の精製と高品質の単結晶育成を行い精密化された構造決定を行うだけでなく、そこで得られた知見を基に、最終目的物である CO2DM の構造決定のための指針を得る。また、CO2DM の単結晶化は容易ではないと予測されるため、粉末 X 線回折、さらには理論計算により構造予測を行い、そこから得られる構造情報を照らし合わせることで構造に関する情報を得る。

物性研究：理論計算によれば、CO2DM 類は分子の拡張によりホール注入が可能となる HOMO レベル (~5.7 eV 程度) を持つと予想される。更に **2** が固体状態で青色発光を示すことも確認できており、ホール輸送や電界発光などの半導体機能についても期待が持たれる。これらの物性と機能の評価は、電気化学的測定、及び有機トランジスタなどの作製・評価により行う。

#### 4. 研究成果

**環状四量体 (2) の合成最適化** 初年度において、予備的合成に成功していた二次元有機構造体の基本構造となる、2,3-ジヒドロキシフェニルホウ酸 (**1**) の脱水環状四量体 (**2**) の合成収率の向上と大量合成の検討から着手した。カテコール部位、およびホウ酸部の保護基の検討、およびそれらの最適な組み合わせによる現実的な合成法を精査した。その結果、カテコールを出発原料に、環状アセタール化を行った後に、オルト位のリチオ化、続くピナコールボレート導入反応により、アセタール部、ホウ酸部の両方が保護された前駆体 **1a** を 60% 程度の収率で得た (図 4a)。**1a** を用い様々な脱保護条件で、環状四量化を試みたが目的とする **2** は微量しか生成せず、主にホウ酸エステル部が脱離したカテコールが主生成物となることが明らかとなった。これは、ピナコールボレート部位が化学的に安定すぎるため、脱保護よりも脱ボリル化反応が優先するためと結論付けられた。

そこで、アセタール保護されたカテコール部位とフリーのホウ酸部をもつ前駆体 **1b** を合成することとした。上記同様にリチオ化後、ホウ酸トリイソプロピルと反応させることで、**1b** を 40% 程度の収率で得ることができた。この方法は大量合成にも適しており、最終的に数グラムのスケールの合成が可能であることも明らかとなっている。**1b** を用いた環状四量化では、アセタール脱保護のための酸触媒を種々検討したところ、トリフルオロ酢酸を用いた場合、90% を超える収率で目的とする **2** が得られることが明らかとなった (図 4a)。**2** の精製は減圧下での昇華により行い、針状の結晶として純粋な **2** を得ることができている。昇華精製後でも収率は 80% を超えており、この方法が非常に優れた環状四量化の条件であることが分かった。

この方法の一般性を確かめるため、メチル及び *t*-ブチル基を導入した誘導体の合成も試み、収率は低下するものの (それぞれ、単離収率は 36%、31%)、目的化合物を得た。収率低下の原因は、置換基の導入により溶解性が向上し、無置換体と比較して溶液からの析出が起こりにくく、平衡が生成系に偏り難くなったためと考えている (図 4b)。

以上の結果を受け、環状四量化反応の機構を検証する目的で、ホウ酸部をカテコールエステルで保護し、逆にカテコール部にフェニルボロン酸を導入した化合物 (2-フェニル-4-(ベンゾ[d]ジオキサボロール-2-イル)ベンゾ[d]ジオキサボロール, **1c**) を前駆体とし反応を行った (図 4c)。その結果、高収率で環状四量体を得られた。このことは、鎖状の高次オリゴマーが生成しても、ボロン酸エステル部 (ジオキサボロール部) の交換が分子内で起こり環状四量化が起こること、また、その溶解性が低いために析出し平衡が目的物側に偏ることを示している。これらの結果を総合的に考察し、環状六量体や九量体のような複数の前駆体を必要とするオリゴマー (図 3c) の合成は容易ではないうえに、安定で生成しやすい環状四量体が優先することが予想された。このため、単一の前駆体から合成可能な最終目的物である二次元有機構造体 CO2DM を合成することとした。

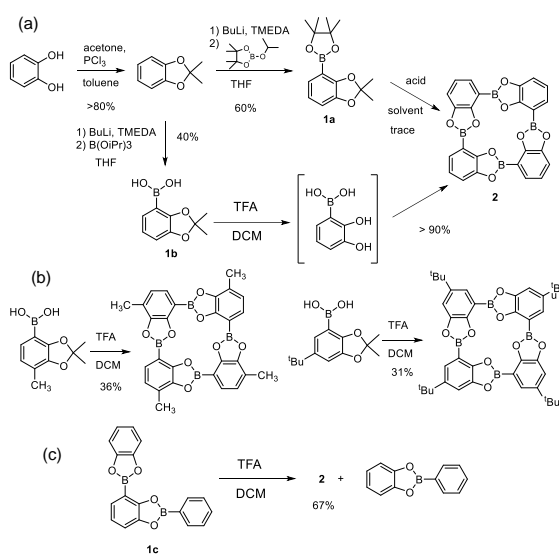


図 4. (a) **2** の合成経路, (b) 環状四量体の誘導体合成 (c) **1c** からの交換反応による合成

**環状四量体 (2) の単結晶構造解析構造精密化** 研究開始時点において、単結晶構造解析により、**2** の構造は明らかになっていたものの R 値が 10% を超えており解析の精度に問題があった。一方、後に合成したメチル誘導体 (図 4b) では R 値は 5% を切り、精度よく解析できていた。このため、両者の構造解析結果を詳細に比較したところ、前者に温度因子の異常が見られたこと、また、解析後にも残存電子の存在が顕著であったことから、結晶中でのディスオーダー構造の存在が疑われた。そこで、昇華精製における結晶化条件を精査し、良質の単結晶を得ることで精度の高い回折データを取得し、残存ピークの存在を基にモデルを構築したところ、約 20% の分子が鏡像の位置に存在すると仮定した場合、精度よく解析が可能となり、結果として R 値も 4% 以下となり、解析を完了することができた。(図 5)

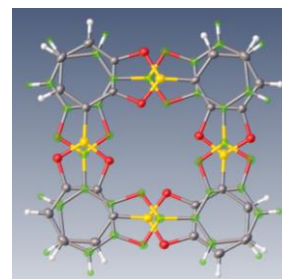


図 5. 乱れを考慮した **2** の単結晶構造解析。影付きの原子の存在確率は約 20% で最適化された。

### 環状四量体 (2) の物性

CO<sub>2</sub>DM の最小構成単位である **2** の電子構造は、その対称性由来し、二重縮退した HOMO-1 と LUMO+1 を持つことが予測される。しかし、共役拡張が十分でないためそのエネルギーレベルは、有機半導体としては機能しないことが予想された。実際、電気化学的測定では、一般的な電位窓の範囲では酸化還元挙動を示さなかった (図 6a)。一方、紫外光照射下で目視により、固体状態でも発光を示し (図 6b)、二年目に導入した蛍光装置により評価した。その結果、可視領域に蛍光を持つことが確認された。一方で、蒸着薄膜においても発光が観測され、早く減衰する成分と寿命の長い成分 (遅延蛍光) が存在することが分かり、現在のところエキシマー形成により異なる発光成分が観測されたものと考えている。

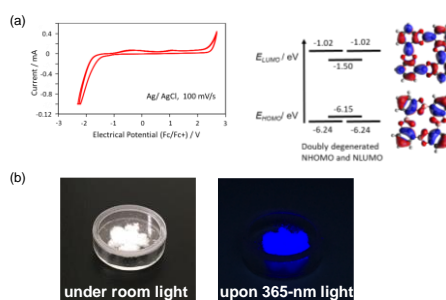


図 6. (a) サイクリックボルタモグラムと計算されたフロンティア軌道のエネルギー準位。(b) 固体粉末サンプルの発光の様子。

### CO<sub>2</sub>DM の合成検討

CO<sub>2</sub>D オリゴマー (図 3c) の合成・単離が現実的ではない、という判断を受け、初年度の後半から、本研究の最終ターゲットである二次元構造体 CO<sub>2</sub>DM の合成検討に注力した。まず、**2** の合成に関する検討結果から、最も有望な前駆体は、二つのホウ酸部位とアセタール保護された二つのカテコール部位を持つ 2,3,5,6-テトラヒドロキシ-1,4-ベンゼン二ホウ酸 (**3a**) であり、その合成検討を行った (図 7a)。ジヒドロキシベンゾキノンを原料に、臭素化 (82%) に続く還元によりジブロモベンゼンテトラオールへと誘導し、アセタール化を試みた。ジブロモベンゼンテトラオールは不安定かつ難溶性であるため単離精製が困難であり、そのままアセタール化を行った。しかし、生成物は脱臭素化されたモノブロモ体との混合物となり、単離することができなかった (図 7b)。そこで、同じ原料を用い一段階目で還元することで、ベンゼンテトラオールとしアセタール化することで、保護されたカテコール部位を二か所持つベンゼン誘導体を単離した。その後、リチオ化することで、直接、ホウ酸部位を導入することで **3a** の合成・単離を試みたが、複雑な混合物を与えたのみであった。そこで、リチオ化後、一旦臭素を導入することで、ハロゲン-リチウム交換によりより二か所がリチオ化された中間体を効率的に発生させるルートを試みた (図 8c)。生成物は比較的高収率で生成していることは確認できたが、精製が困難であり最終的に 12% という低収率でアセタール保護されたジブロモベンゼンテトラオール中間体を得た。さらにこれをハロゲン-リチウム交換を経て、ホウ酸へと誘導することで、前駆体 **3a** の合成・単離に成功した (図 7c)。しかし、**3a** は不安定な化合物で、固体状態であっても室温では速やかに分解し、また、冷暗所 (-20 °C) でも徐々に分解することが分かった。

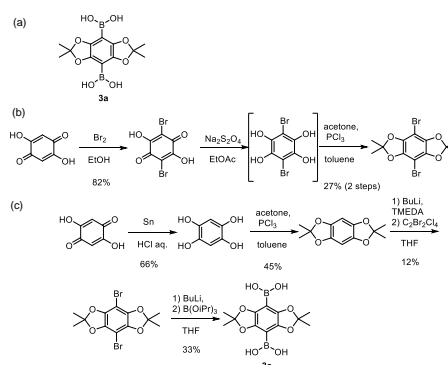


図 7. **3a** の分子構造 (a) と二つの異なる経路による合成検討 (b, c)。

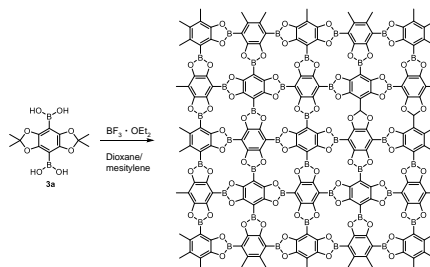


図 8. **3a** から CO<sub>2</sub>DM への変換の試み

以上の結果を受け、**3a**の合成と精製の直後にCO<sub>2</sub>DMへの変換を試みた。本反応においては、環状四量体**2**の合成で最適な試薬であったトリフルオロ酢酸を用い検討を行ったが、反応の進行を示唆する沈殿生成が見られなかったことから、本反応における最適な試薬や条件は**2**の合成条件と異なることが示唆された。そこで、溶媒と酸に関して様々な組み合わせで検討したところ、溶媒にジオキサンとメシチレンの1:1混合溶媒、酸としてBF<sub>3</sub>・OEt<sub>2</sub>を用いた場合に、固体の生成が確認された(図8)。光学顕微鏡下で生成物のサンプルは結晶性であり、反応時間、温度により異なる結晶形状の生成物が得られた(図9)。

### 生成物の構造同定の試み

以上のようにして得られた生成物の構造同定は、CHN元素分析、IR、X線回折により試みた。元素分析において、目的のCO<sub>2</sub>DMであれば、炭素45.7%で水素は検出されないはずであるが、実際には水素が2%程度観測され、炭素も30%程度であったことから、少なくとも単一の目的物ではないことが示唆されている。一方、IRでは、B-O、B-C、C-O結合の伸縮振動に相当する1500-1300 cm<sup>-1</sup>に強いピークが観測された(図10)。そこで、計算化学を利用しモデル化合物でのシミュレーションを行った。まず、モデルとして縦横に5ユニット分の繰り返し構造をもつオリゴマー(5x5オリゴマー)の構造最適化(STO-3Gレベル)をGaussian 16プログラムで行い、その構造を用い振動計算(B3LYP/6-31Gレベル)を行った。さらに、環状四量体**2**の構造を基に周期構造をもつ二次元ポリマーの構造を構築し、積層構造を想定したモデルを初期構造として、CRYSTALプログラムを用い周期境界条件下(PBE0/POV-TZVPレベル)で構造最適化を行い、同様に振動計算を行い、実測値と比較した(図10)。その結果、概ね良好な一致を示しており、少なくとも標的の構造体の部分構造を持つことが示唆された。

これらに加え、CRYSTALプログラムで最適化した二次元ポリマーの積層構造を基にX線回折の粉末パターンをシミュレートし、それを実測のX線回折と比較した(図11)。興味深いことに、計算により最適化した二次元ポリマー平面の平面間距離に相当するピーク(001)付近に実測でもピークが観測されており、構造が類似していることが示唆される。興味深いことに、計算時に分散力考慮の有無により面間距離がことなっているが、実測はその中間に位置している。一方、環状4量体部分構造の対角線に相当するピーク(1-10)付近にも実測のXRDでピークが観測されていることも特徴的であり、これらの結果を総合し、単一の生成物として目的の二次元構造体は得られていないものの、少なくとも類似の構造体、もしくは目的の構造体を含む混合物が得られたものと判断している。

### 結言

以上のように、挑戦的研究(萌芽)の支援を受け、これまでに全く未知であった2,3-ジヒドロキシフェニルボロン酸ユニットの繰り返し構造をもち、 $\pi$ 電子系が密に充填した二次元構造体の合成研究を行った。「単量体」である環状四量体の合成、精製、構造同定は完璧に行うことができ、またそこから得られた合成と構造の知見を基に、二次元構造体の合成に挑んだ。結果的に完全な単離・同定には至っていないものの、前駆体の合成法を確立し、さらに種々の条件下で構造体合成を試みた結果、目的物に類似した生成物を得るに至っている。二次元構造体は難溶性のため同定手法に限られるが、本研究ではモデル化合物の理論計算によりIRやXRDの結果を予測し、それらを実測値と比較することで同定を試み、目的物の存在の可能性を掴むことができていた。現在、これらの結果を受け、前駆体の大量合成と二次元構造体へ誘導する反応の条件最適化を計画しており、最終的に目的とするCO<sub>2</sub>DMを単離し、その特異な構造に基づく物性発現を検討したいと考えている。

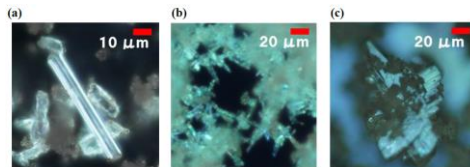


図9. 生成物の光学顕微鏡写真

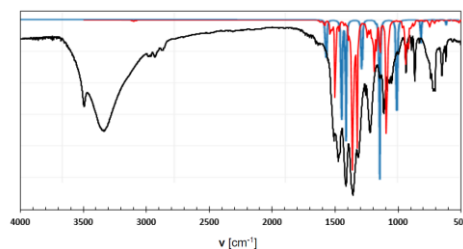


図10. 生成物のIRスペクトル(黒)とシミュレーションしたスペクトル。5x5オリゴマー(赤)、二次元ポリマー(青)。

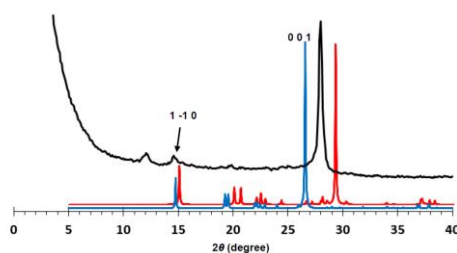


図11. 生成物のXRDパターン(黒)と構造最適化した二次元ポリマーから予測されるXRDパターン：赤：分散力を考慮した場合、青：分散力を考慮しない場合。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計1件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 瀧宮 和男、川畑 公輔、田中 俊一
2. 発表標題 シクロテトラベンゾジオキサボロール誘導体の合成と構造
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会（2020）
4. 発表年 2020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
---------------------------	-----------------------	----

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
---------	---------