

「プロセスインテグレーションに向けた高機能ナノ構造体の創出」
平成 22 年度採択研究代表者

H24 年度 実績報告

山口 茂弘

名古屋大学物質科学国際研究センター・教授
(名古屋大学大学院理学研究科・教授)

ソフト π マテリアルの創製と機能発現

§1. 研究実施体制

(1) 「山口」グループ

- ① 研究代表者: 山口茂弘 (名古屋大学物質科学国際研究センター、教授)
- ② 研究項目
 - ・典型元素を含む新奇 π 電子系の開発
 - ・拡張二次元 π 電子系の構築
 - ・ソフト凝集状態の構造修飾と機能追究

(2) 「Irlle」グループ

- ① 主たる共同研究者: Stephan Irlle (名古屋大学大学院理学研究科、教授)
- ② 研究項目
 - ・新奇 π 電子系の量子化学解析

§ 2. 研究実施内容

(文中に番号がある場合は(3-1)に対応する)

本研究は、未来エレクトロニクス技術の発展の礎となりうる優れた基本 π 共役骨格の創出とその凝集状態制御により、特異な物性や機能の発現を目指している。特に、新たな科学技術の展開を分子が先導する、そういう契機となる圧倒的な物性・機能をもつ分子を一つずつ創っていきたい。本年度も引き続き、骨格の新奇性にこだわり、「典型元素」の導入による電子構造修飾と「高度に拡張された π 骨格」の創出の 2 つの切り口により取り組んだ。また、凝集状態の構造制御の新手法の確立を目指し、「 π クラスター」の構築とその構造-物性相関の解明にも取り組んだ。また、本年度より Irle グループも加わり、新たに合成した π 電子系の量子化学的解析を推し進めた。具体的には以下の 4 つのプロジェクトを推進した。

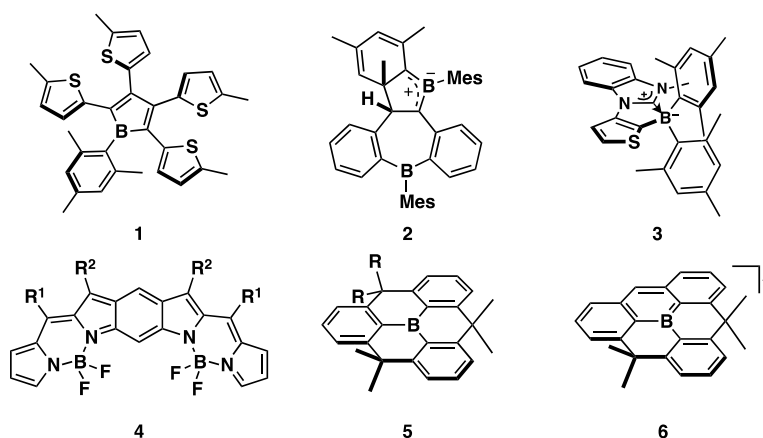
1. 典型元素を用いた新奇 π 骨格の創出

特徴的な電子構造をもつ π 電子系の構築という観点で有効なのが、典型元素の導入である。典型元素の中でも特に電子欠損性のホウ素に焦点をあて、幾つかの新奇な π 電子系骨格の創出と機能発現について検討を進めた。

典型元素部位との軌道相互作用が有効に作用する骨格として、5 員環骨格であるヘテロールが挙げられる。特にホウ素を含むボロール環は、シクロペンタジエニルカチオンと等電子構造であることから反芳香族性をもち興味深い。これまでの分子設計では、この骨格を電子受容性骨格として捉えたものがほとんどであった。これに対し本プロジェクトでは、この骨格がホウ素の誘起効果に起因した電子供与性をもつことに着眼し、この特徴をさらに強調した電子系の創出を目指し、テトラチエニルボロール **1** を設計、合成した。この化合物は極めて不安定であったが、単離に成功し、その特異な電子構造を実験的に明らかにした¹⁾。また、ホウ素とカルボカチオンとの等電子性を利用した分子設計として、アリルカチオンの等電子構造体である中性のボラタアリル π 電子系 **2** がホウ素化合物の従来にない光反応により生成することも見出した。ホウ素 π 電子系のフォトクロミック材料への応用の可能性を示す結果である²⁾。また、4 配位ボラートはその電子供与性の高さから、三配位ボランとは異なる光反応性を示す。その一つの例として、安定カルベンが分子内でホウ素に配位したチエニルボラン化合物 **3** が特徴的な光反応を示すことを見出した³⁾。反応前の π 電子系は分子内配位により電子供与性の π 電子系骨格と位置づけられる。これに光照射することにより、チエニル基の転位反応が進行し、可視領域に吸収・発光をもつ π 電子系へと変化する。また、同様の反応を基に駆動するフォトクロミック系として、ピリジル基が分子内配位したホウ素 π 電子系の光反応性がトリプレットアクセプターを導入することにより制御可能であることも示した⁴⁾。また、新たなホウ素を含む安定色素として縮環 BODIPY 二量体 **4** の合成を達成した⁵⁾。この結果では、BODIPY 骨格の適当な位置にベンゼン環を縮環させ、強固な π 電子系骨格を構築することにより、LUMO 準位の修飾が可能であり、これにより可視領域を覆う吸収帯や低い還元電位を実現できる

ことを示した。また、励起状態の構造変化の制御を基に、新たな発光体としてポリルピロールを設計、合成し、これが強い TICT 発光を示すことを明らかにした。この化合物の励起状態の量子化学的解析は項目4で詳述する⁶⁾。

本プロジェクトの一つの重要課題は、立体保護基による速度論的安定化に頼らないホウ素 π 電子系の安定化である。その新たなコンセプトとして「立体固定による安定化」を提案し、これをトリアリールボランに適用することで、安定ホウ素材料の創出が可能であることをすでに報告している。今回、この骨格 **5** の反応性について検討し、含ホウ素アセン系分子 **6** へと変換できることを示した⁶⁾。この骨格は、強固な平面構造に由来して強い蛍光を示す。平面固定ボランの基本骨格としての有用性を示す結果といえる。

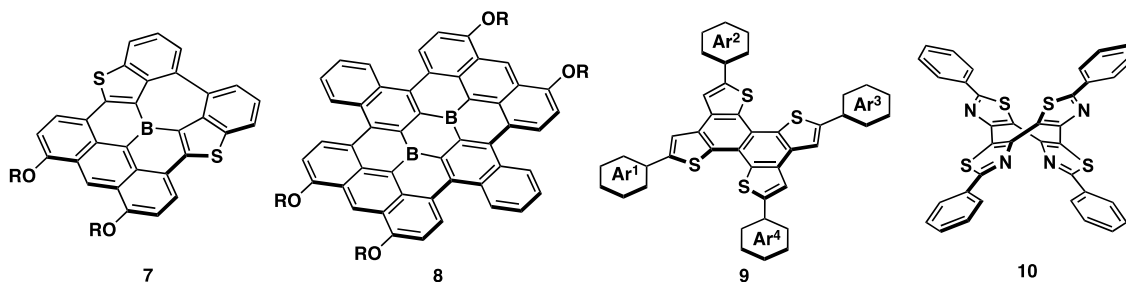


2. 拡張2次元 π 電子系の構築

新たな機能の付与という点で魅力的なのが、高度な広がりをもつ π 共役骨格である。 π 共役の広がりへの制御は、有効な π スタッキングの形成につながり、固体構造の制御も可能にするはずである。本プロジェクトでは、洗練された幾つか2次元拡張 π 電子系の創出に挑戦している。その一つとして、今回新たにホウ素を含む縮合多環式 π 電子系の合成に取り組んだ。上述の「構造固定による安定化」はホウ素材料の安定化に対し有効であったが、化合物 **5** では sp^3 炭素骨格で平面に固定しているために、 π 共役の広がりという点ではさらに改善の余地があった。そこで全て sp^2 炭素からなる平面ホウ素 π 電子系の合成に取り組み、化合物 **7**⁷⁾ および **8**⁸⁾ の合成を達成した。これらは立体保護が全くないにもかかわらず空気、水に対し安定であり、シリカゲルカラムクロマトグラフィーで単離可能であった。また、 π 共役の広がり起因し、可視長波長領域での吸収や近赤外蛍光、ルイス酸性を利用したサーモクロミズム等の特異な挙動を示した。

等方的な広がりをもつ二次元 π 電子系として、テトラチエノナフタレン(TTN)を設計し、その合成法の開発に取り組んだ。アセチレン前駆体からのワンポット光二重環化反応により、簡便かつ汎用的な合成法を確立した⁹⁾。これにより TTN 骨格をコアとした様々な置換様式の十字型 π 電子系 **9** の合成が可能となった。また、新たな平面二次元骨格としてテトラチエノビフェニレンの合成にも成功した¹⁰⁾。高度にひずんだ環状ジアセチレン化合物であるテトラチエノ(ビスデヒドロ[12]アヌレン)からのアセチレン[2+2]付加環化反応が光だ

けでなく熱によっても進行することを見出し、この骨格の合成を達成した。また、動的な構造変化が可能なコア骨格として、4つのチアゾール環 head-to-tail 型に連結環状 4 量体 **10** の合成を達成した¹¹⁾。この化合物は、中心に 8 員環のシクロオクタテトラエン構造をもち、非平面性の化合物である。head-to-tail 型で連結することにより、この中心骨格の tub 型反転挙動の活性化エネルギーが著しく小さくなることが理論的に示唆された。この特性を動的機能につなげるべく現在検討中である。



3. π クラスターの構築による凝集状態制御

π 共役化合物の固体状態での光物性や電子物性を決定づける因子として、 π 共役骨格の配向が挙げられる。本プロジェクトでは、まず上述のプロジェクトで合成した新たな π 電子系骨格の集積化、構造制御に取り組んだ。TTN をコア骨格とする一連の π 電子系のナノ構造体形成について検討し、ナノファイバー形成と光物性の相関について明らかにした。また、ホウ素を含む縮合多環式 π 電子系は、ホウ素ドーピンググラフェンのモデル化合物として位置づけられる。この骨格の自在な集積化を達成できれば、有機 FET やリチウムイオン電池の電極材料としての応用が期待される。この観点より、化合物 **7**, **8** について固体構造の解析を進めた。化合物 **7** では、face-to-face 型 π スタック構造を結晶状態でとることがわかっている。現在、種々の置換基を導入して自己集積化の可能性を検討中である。またこの他に電子受容性オリゴチオフェン骨格の合成にも成功した¹²⁾。この骨格も今後集合体形成を追究していく上で有用な基本骨格になるものと期待できる。

また、本プロジェクトでは「柔軟なアルキル鎖を用いた大環状構造の形成による構造規制」という考え方を提案し、材料開発を進めている。この方法論の有用性を示すことを目的に、 π 骨格として種々の骨格を選び、2つの同一 π 骨格を2本のアルキレン鎖で連結した一連の化合物を合成し、それらの固体状態の構造と物性の関係について調査を進めている⁴⁾。この検討を通し、凝集構造制御のための分子設計指針を確立していきたい。

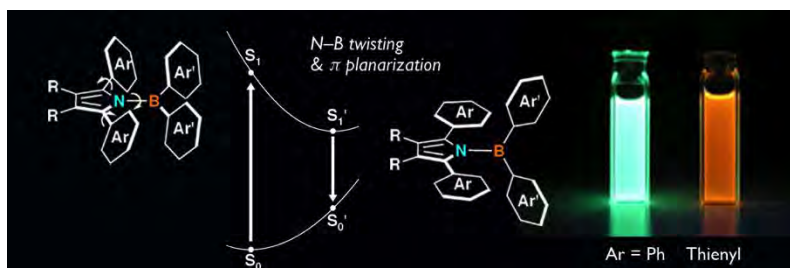
4. 新奇 π 電子系の量子化学解析

In H24, we performed two tasks: a) the development of an automatic parameterization scheme for the self-consistent-charge density-functional tight-binding (DFTB) method for extended systems in both ground and excited states, and b) we applied standard time-dependent DFTB (TD-DFTB), TD-DFT, and *ab initio* quantum chemical methods in the calculation of excited states structures, reactions, and dynamics of π -conjugated compounds¹³⁾.

a) Automatic parameterization of DFTB diatomic repulsive potentials and their benchmark in TD-DFTB calculations. In collaboration with Prof. Henryk A. Witek (National Chiao Tung University, Hsinchu, Taiwan), we developed an automatized parameterization scheme for the diatomic repulsive potentials (E^{rep}), based on the particle swarm optimization (PSO)-technique, previously employed in the automatic generation of DFTB electronic parameters. Now, both types of parameters can be simultaneously optimized, at minimum user cost. Extensive tests of the automatically generated parameters for ground- as well as excited-state TD-DFTB calculations are underway in our lab. We employed the DFTB method and corresponding parameters in joint experimental-theoretical studies of covalent organic frameworks¹⁴⁻¹⁷ and helical polymer-fullerene peapods.¹⁸ The charge delocalization error was described and quantified in a purely theoretical work.¹⁹

b) Application of standard excited states quantum chemical methods to soft π -materials.

(i) We revealed in a combination of TD-DFTB molecular dynamics simulations and TD-CAM-B3LYP excited states calculations that the unusual fluorescence blue shift with increasing molecular size of $[n]$ cycloparaphenylenes is caused by emission from a combination of bright S_2/S_3 as well as dark S_1 .^{20,21} The former two states form a Jahn-Teller $E \otimes e$ system giving rise to a double-peak feature in case of large n , whereas symmetry-breaking occurs in the more flexible, small- n CPPs, allowing radiationless decay of the bright states to S_1 , and radiative emission from S_1 to the ground state. (ii) We have theoretically investigated the substituent effect on twisted internal charge transfer (TICT) excited states of N -borylated carbazoles and (diphenylamino)boranes¹³. SAC-CI calculations demonstrated that TD-B3LYP calculations are able to represent the S_1 excited state potential energy surfaces in these compounds well. Extensive TD-DFT studies of the torsional energy barriers in the excited states revealed that bulky substituents on boron reduce the Stokes shift by decreasing the torsional angle between the N-containing and the B-containing π -subsystems. Steric and electronic effects can have opposite effects on the Stokes shift. The recent development of statistical mechanics-based methods will be instrumental for the future simulation of absorption and emission spectra of molecules in solution.²³



§3. 成果発表等

(3-1) 原著論文発表

●論文詳細情報

1. T. Araki, A. Fukazawa, and S. Yamaguchi, “Electron-Donating Tetrathienyl-Substituted Borole”, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 51, 5484-5487 (2012). [DOI: 10.1002/anie.201201156]
2. Iida, S. Saito, T. Sasamori, and S. Yamaguchi, “Borylated Dibenzoborepin Synthesized via Skeletal Rearrangement and its Photochromism Based on Bora-Nazarov Cyclization”, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 52, 3760-3764 (2013). [DOI: 10.1002/anie.201210236]
3. K. Nagura, S. Saito, R. Fröhlich, F. Glorius, and S. Yamaguchi, “*N*-Heterocyclic Carbene Borane as an Electron Donating and Accepting Component of π -Conjugated Systems”, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 51, 7762-7766 (2012). [DOI: 10.1002/anie.201204050]
4. Z. Hudson, S.-B. Ko, S. Yamaguchi, and S. Wang, “Modulating the Photoisomerization of N,C-Chelate Organoboranes with Triplet Acceptors”, *Org. Lett.*, 14, 5610-5613 (2012). [DOI: 10.1021/ol302742g]
5. Wakamiya, T. Murakami, and S. Yamaguchi, “Benzene-Fused BODIPY and Fully-Fused BODIPY Dimer: Impacts of the Ring-Fusing at the b Bond in the BODIPY Skeleton”, *Chem. Sci.*, 4, 1002-1007 (2013) [DOI: 10.1039/C2SC21768F].
6. T. Kushida, Z. Zhou, A. Wakamiya, and S. Yamaguchi, “Planarized B-Phenylborata-anthracene Anion: Structural and Electronic Impacts of Coplanar-Constraint”, *Chem. Commun.*, 48, 10715-10717 (2012). [DOI: 10.1039/C2CC35874C] *Highlighted as a Cover Picture*
7. S. Saito, K. Matsuo, and S. Yamaguchi, “Polycyclic π -Electron System with Boron at Its Center”, *J. Am. Chem. Soc.*, 134, 9130-9133 (2012). [DOI: 10.1021/ja3036042] *Highlighted as JACS Spotlights, SYNFACTS of the month*
8. C. Dou, S. Saito, K. Matsuo, I. Hisaki, and S. Yamaguchi, “Boron-Containing PAH as a Substructure of Boron-Doped Graphene”, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 51, 12206-12210 (2012). [DOI: 10.1002/anie.201206699]
9. C. Dou, S. Saito, L. Gao, N. Matsumoto, T. Karasawa, H. Zhang, A. Fukazawa, and S. Yamaguchi, “Sequential Electrophilic and Photochemical Cyclizations from Bis(bithienyl)acetylene to a Tetrathienonaphthalene Core”, *Org. Lett.*, 15, 80-83 (2013). [DOI: 10.1021/ol303107y]

10. Fukazawa, H. Oshima, Y. Shiota, S. Takahashi, K. Yoshizawa, and S. Yamaguchi, "Thiophene-Fused Bisdehydro[12]annulene that Undergoes Transannular Alkyne Cycloaddition Either by Light or Heat", *J. Am. Chem. Soc.*, 135, 1731-1734 (2013). [DOI: 10.1021/ja3126849], *Highlighted in SYNFACTS*
11. K. Mouri, S. Saito, and S. Yamaguchi, "Highly Flexible pi-Extended Cyclooctatetraenes: Cyclic Thiazole Tetramers with Head-to-Tail Connection", *Angew. Chem. Int. Ed.*, 51, 5971-5975 (2012). [DOI: 10.1002/anie.201201265], *Highlighted in SYNFACTS*
12. Fukazawa, M. Adachi, K. Nakakura, S. Saito, and S. Yamaguchi, "S-Pechmann Dye: A Thiolactone-Containing Organic Dye with Pronounced Electron-Accepting Character and Its Solid-State Photophysical Properties", *Chem. Commun.*, Advanced Article. [DOI: 10.1039/C3CC41007B]
13. T. Taniguchi, J. Wang, S. Irle, and S. Yamaguchi, "TICT Fluorescence of N-borylated 2,5-Diarylpyrroles: A Gear Like Dual Motion in the Excited State", *Dalton Trans.*, 42, 620-624 (2013). [DOI: 10.1039/C2DT32134C]
14. S. Jin, X. Ding, X. Feng, M. Supur, K. Furukawa, S. Takahashi, M. A. Addicoat, M. E. El-Khouly, T. Nakamura, S. Irle, S. Fukuzumi, A. Nagai, D. Jiang, "Charge Dynamics in A Donor-Acceptor Covalent Organic Framework with Periodically Ordered Bicontinuous Heterojunctions", *Angew. Chem. Int. Ed.*, 52, 2017-2021 (2013).. DOI: 10.1002/anie.201209513, *Featured on Journal Inside Cover*
15. X. Feng, M. A. Addicoat, S. Irle, A. Nagai, D. Jiang, "Control Crystallinity and Porosity of Covalent Organic Frameworks through Managing Interlayer Interactions Based on Self-Complementary π -Electronic Force", *J. Am. Chem. Soc.*, 135, 546-549 (2013). DOI: 10.1021/ja3100319
16. X. Feng, L. Chen, Y. Honsho, O. Saengsawang, L. Liu, L. Wang, A. Saeki, S. Irle, S. Seki, Y. Dong, D. Jiang, "An Ambipolar Conducting Covalent Organic Framework with Self-Sorted and Periodic Electron Donor-Acceptor Ordering", *Adv. Mater.* 24, 3026-3031 (2012). DOI: 10.1002/adma.201201185 *Highlighted in Nikkan Kougyou Shinbun, Nikkei Sangyou, Kankyuu Business, Kagaku (Science) Shinbun, Nikkei Sangyou Shinbun.*
17. X. Feng, L. Liu, Y. Honsho, A. Saeki, S. Seki, S. Irle, Y. Dong, A. Nagai, D. Jiang, "High-Rate Charge Carrier Transporting Porphyrin Covalent Organic Frameworks: Switching Conducting Nature from Hole to Electron, and to Ambipolar", *Angew. Chem. Int. Ed.*, 51, 2618-2622 (2012). DOI: 10.1002/anie.201106203
18. S. Qi, H. Iida, L. Liu, S. Irle, W. Hu, E. Yashima, "Electrical Switching Behavior of a [60]Fullerene-Based Molecular Wire Encapsulated in a Syndiotactic Poly(methyl methacrylate) Helical Cavity", *Angew. Chem. Int. Ed.*, 52, 1049-1053 (2013). DOI:

10.1002/anie.201208481 “Hot Paper” of *Angew. Chem. Featured on Journal Inside Cover*, DOI: 10.1002/anie.201209492

19. M. Lundberg, Y. Nishimoto, S. Irle, “Delocalization Errors in a Hubbard-like Model – Consequences for Density-Functional Tight-Binding Calculations of Molecular Systems”, *Int. J. Quant. Chem.*, 112, 1701-1711 (2012). DOI: 10.1002/qua.23178
20. C. Camacho, Th. A. Niehaus, K. Itami, S. Irle, “Origin of the size-dependent fluorescence blueshift in [n]cycloparaphenylenes”, *Chem. Sci.*, 4, 187-195 (2013) DOI: 10.1039/C2SC20878D
21. Y. Segawa, A. Fukazawa, S. Matsuura, H. Omachi, S. Yamaguchi, S. Irle, K. Itami, “Combined Experimental and Theoretical Studies on the Photophysical Properties of Cycloparaphenylenes”, *Org. & Biomol. Chem.*, 10, 5979-5984 (2012). DOI: 10.1039/C2OB25199J
22. J. Wang, Y. Wang, T. Taniguchi, S. Yamaguchi, S. Irle, “Substituent Effects on Twisted Internal Charge Transfer Excited States of N-Borylated Carbazoles and (Diphenylamino)boranes”, *J. Phys. Chem. A*, 116, 1151–1158 (2012) (DOI: 10.1021/jp209264j)
23. D. Yokogawa, “Development of the isotropic site-site potential for exchange repulsion energy and combination with the isotropic site-site potential for electrostatic part”, *J. Chem. Phys.*, 137, 204101/1-9 (2012) (DOI: 10.1063/1.4766312)
24. T. Araki, A. Wakamiya, K. Mori, and S. Yamaguchi, “Elucidation of π -Conjugation Modes in Diarene-Fused 1,2-Dihydro-1,2-diborin Dianions” *Chem. Asian J.*, 7 (7), pp.1594-1603 (2012) (DOI: 10.1002/asia.201200055). *Selected as a VIP*

(3-2) 知財出願

- ① 平成 24 年度特許出願件数(国内 0件)
- ② CREST 研究期間累積件数(国内 2 件)