

令和 3 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：2019～2020

課題番号：19K23628

研究課題名（和文）平面固定トリアリールボランを基盤とする分子集合体の機能発現

研究課題名（英文）Exploration of planarized triarylborane-based assemblies to produce functions in pi-electron systems

研究代表者

安藤 直紀（Ando, Naoki）

名古屋大学・理学研究科・特任助教

研究者番号：80848979

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 2,200,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、三配位ホウ素化合物の凝集状態での構造制御と機能の開拓に取り組んだ。4反芳香族性を示すボロール構造をもつ多環式共役化合物の結晶構造を精査し、置換基が分子配向に及ぼす影響を明らかにした。また、この化合物がボロール構造の反芳香族性と歪みにより、既報の平面固定ホウ素化合物と比較して極めて高いLewis酸性を示すことを見出した。一方で、両親媒性の平面ホウ素化合物を用いることで、水媒体中でシート状の集合体を形成することに成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

三配位ホウ素を含む共役化合物は、ホウ素の電子欠損性に由来した特異な光・電子物性を示すことから、有機エレクトロニクス材料などへと展開されている有用な化合物群である。本研究では、凝集状態の構造制御という従来のホウ素化学とは異なる着眼点からホウ素化合物の機能開拓に取り組み、ホウ素化合物における集積構造の形成に関する知見が得られた。本研究成果は、平面固定ホウ素化合物を基軸とする超分子化学や材料科学の発展に貢献すると期待される。

研究成果の概要（英文）：In this research project, we have tried to control over the structures of boron-containing π -systems in the aggregated state to produce functions in π -electron systems. We have developed several types of new boron-doped polycyclic π -electron systems. In the borole-embedded polycyclic π -systems, the molecular orientation in the crystalline state can be controlled by the substituents on the π -skeleton. We also found that this class of molecules exhibit high Lewis acidity compared to the hitherto known planarized triarylboranes due to the antiaromaticity and strained structure arising from the five-membered borole subunit. In addition, by using amphiphilic planar boron compounds, we succeeded in forming sheet-like aggregates in aqueous media.

研究分野：構造有機化学，典型元素化学

キーワード：ホウ素 スタッキング Lewis酸性 反芳香族性 集積構造

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

三配位ホウ素を含む 共役化合物は、ホウ素の電子欠損性に由来して特異な光・電子物性を示すことから、有機エレクトロニクス材料や化学センサーなどへの展開が広く進められてきた。近年では、バイオイメージングの蛍光プローブなど生体関連分野における応用も検討されている化合物群であり、機能性材料の有用な鍵骨格として注目を集めている。これらの化合物を材料へと応用するためには、化合物の安定化が不可欠である。一般には、ホウ素上にかさ高い置換基を導入し、立体保護することで化合物の安定化が達成されている。しかし、この分子設計では、導入したかさ高い置換基により凝集状態での分子間相互作用が阻害されるという制約があった。一方で、構造固定によるホウ素化合物の安定化手法が提唱され、かさ高い置換基を用いずに化合物を安定化することが可能となった (*JACS*, **2012**, *134*, 4529, *JACS*, **2012**, *134*, 9130.)。また、かさ高い置換基をもたない平面固定ホウ素化合物はスタッキング能をもつことが明らかとされており、従来のホウ素化合物では実現困難な凝集状態での機能発現が期待される。しかし、これまでに数多くの平面固定ホウ素化合物が合成され、その光学特性や電気化学特性が精査されているが、凝集状態での構造制御や機能に着目した研究例は限られていた。

2. 研究の目的

本研究では、三配位ホウ素化合物の凝集状態での構造制御と機能の開拓を目的とした。平面固定ホウ素化合物の特徴であるスタッキング能と Lewis 酸性を活用し、特異な電子構造をもつ電子系を集積化させることにより機能の発現を狙った。これにより、従来のホウ素を含む電子系の化学とは異なる視点から、ホウ素化合物の応用展開の可能性を提示することを目標とした。

3. 研究の方法

特異な電子構造をもつ平面固定ホウ素化合物として、4 反芳香族性を示すポロール構造を組み込んだ多環式 共役化合物を設計した。凝集状態での構造として結晶中におけるパッキング構造に着目し、置換基が分子配向に及ぼす影響を明らかにするため、異なる位置にメチル基を導入した誘導体を合成し、実験および理論計算の両面から構造を精査した。また、溶媒中における集合挙動について検討するため、ホウ素まわりを sp^2 炭素で完全に架橋した平面固定ホウ素 電子系をコア骨格とする両親媒性分子を合成し、水媒体中における集合特性を評価した。

4. 研究成果

ポロール構造を組み込んだ多環式 共役化合物は、非対称 *m*-teraryl 誘導体を前駆体とし、 BBr_2 置換中間体を経由するホウ素化/分子内求電子ホウ素化反応により合成した。得られた化合物は空気中で取り扱えるだけの安定性を示した。これは、ホウ素上にかさ高い置換基をもたないポロール誘導体が空気中で速やかに分解することとは対照的であり、構造固定による安定化が反芳香族性を示すホウ素化合物に対しても有効であることを示す結果である。

ピレン誘導体 1-3 について単結晶 X 線結晶構造解析によりパッキング構造を評価したところ、母骨格上の置換基の有無にかかわらず、 π - π 相互作用によりカラム状積層構造を形成することがわかった (図 1)。一方で、単位格子における分子の充填様式は置換基により劇的に変化した。興味深いことに、メチル基をもつ 3 は、隣接するカラム内の分子と三量体構造を形成し、非対称な分子構造に

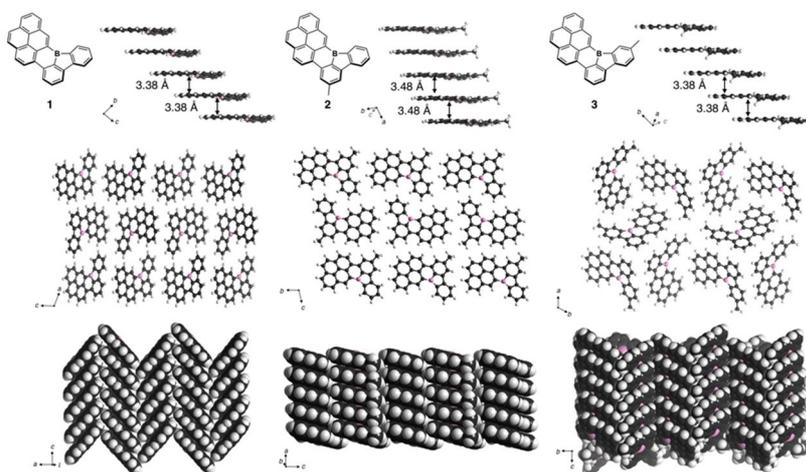


Figure 1. Crystal packings of 1-3.

もかかわらず三回回転軸をもつパッキング構造をとることを見出した。理論計算を用いた詳細な解析により、三量体構造の形成には、多点的な分子間 $CH\cdots$ 相互作用が寄与していることが示唆された。これらの結果は、ホウ素化合物を単結晶デバイスなどへ展開するうえで重要な知見といえる。

一方で、ポロール構造を組み込んだ多環式 共役化合物の Lewis 酸性を調査したところ、ピリジンとの会合定数は $K > 10^6 \text{ M}^{-1}$ であり、既報の平面固定ホウ素化合物の中でも高い Lewis 酸性をもつことを明らかとした。これは、ポロール構造の反芳香族性とホウ素まわりの歪みに起因しているものと考えられる。また、この高い Lewis 酸性により、本分子系ではトリフェニルホスフィンとの錯形成が可能であることを見出した。これは、平面固定ホウ素化合物とホスフィンとの相互作用を実証した初めての例であり、Lewis 酸性を活かした機能開拓につながると期待される。

続いて、平面固定ホウ素化合物の溶液中における集合挙動について検討するため、ホウ素まわりを sp^2 炭素で完全に架橋したコア骨格を設計・合成した。得られた化合物は剛直な構造に由来して高い化学安定性を示した。そこで、この化合物に対し、親水性の側鎖を導入した両親媒性分子を用いて水媒体中における集合特性を評価した。スペクトル測定および顕微鏡観察の結果、この分子がシート上集合体を形成することを見出した。これにより、水媒体中における平面固定ホウ素化合物の集積化という新たな応用展開の可能性が提示され、今後の発展が期待される。

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 Choi Heekyoung, Ogi Soichiro, Ando Naoki, Yamaguchi Shigehiro	4. 巻 143
2. 論文標題 Dual Trapping of a Metastable Planarized Triarylborane -System Based on Folding and Lewis Acid/Base Complexation for Seeded Polymerization	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of the American Chemical Society	6. 最初と最後の頁 2953 ~ 2961
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/jacs.0c13353	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 -

1. 著者名 N. Ando, T. Yamada, H. Narita, N. Oehlmann, M. Wagner, S. Yamaguchi	4. 巻 -
2. 論文標題 Boron-Doped Polycyclic -Electron Systems with an Antiaromatic Borole Substructure that Form Photoresponsive B-P Lewis Adducts	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of the American Chemical Society	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) なし	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

〔学会発表〕 計5件（うち招待講演 0件/うち国際学会 0件）

1. 発表者名 安藤直紀, 山口茂弘
2. 発表標題 ポラフルオレン骨格をもつ平面固定ホウ素 電子系の合成と物性
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 山田卓弥, 安藤直紀, 山口茂弘
2. 発表標題 平面固定トリアリールボラン類における構造とLewis酸性の相関
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 成田 皓樹, 伊藤 正人, 安藤 直紀, 大城 宗一郎, 山口 茂弘
2. 発表標題 ホウ素まわりを完全縮環したホウ素ドープ多環芳香族炭化水素の合成と物性
3. 学会等名 日本化学会 第101春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 安藤 直紀, 山田 卓弥, 成田 皓樹, Niels Oehlmann, Matthias Wagner, 山口 茂弘
2. 発表標題 ポロールを含む多環式 電子系の創製とホウ素 - リン錯体の光応答性
3. 学会等名 日本化学会 第101春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Heekyoung Choi, Naoki Ando, Soichiro Ogi, Shigehiro Yamaguchi
2. 発表標題 Kinetic Control over Helical Supramolecular Polymerization Based on Diamide-functionalized Planarized Triarylboranes
3. 学会等名 日本化学会 第100春季年会
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
---------	---------