

## ホウ素 $\pi$ 電子系の化学：平面固定化により拓く新機能 Chemistry of Boron-Containing $\pi$ -Electron Materials

課題番号：18H05261

山口 茂弘 (YAMAGUCHI, SHIGEHIRO)

名古屋大学・トランスフォーメティブ生命分子研究所・教授



### 研究の概要

本研究では、多様な元素の中でもホウ素に着目し、ホウ素の電子欠損性の活用により、秀逸な光電子機能性分子を創製することを目的とする。特に、トリアリールボラン骨格の平面固定化と自己集合化の制御を基軸に、近赤外蛍光材料や安定 $\pi$ ラジカル材料など、突出した特性をもつ分子系を創出し、有機エレクトロニクスや蛍光イメージングへ展開する。

研究分野：有機元素化学，構造有機化学

キーワード： $\pi$ 電子系，ホウ素，蛍光，超分子ポリマー，有機EL，蛍光イメージング

### 1. 研究開始当初の背景

$\pi$ 共役骨格への典型元素の導入により、特異な電子構造をもつ分子系を創出できる。多様な元素の中でも特に興味深いのが、ホウ素である。その一番の特長は空のp軌道に由来した電子欠損性であり、ホウ素の $\pi$ 骨格への導入により電子受容性を付与できる。一般にホウ素化合物は、ルイス酸性が高く不安定であり、安定な材料として用いるにはかさ高い置換基によるホウ素の立体保護がなされてきた。これに対し我々は、トリアリールボラン骨格を平面に「固定化」することにより、十分に安定化できることを報告した。「ホウ素の安定化には立体保護が必須」というそれまでのホウ素材料の設計指針を覆すものであり、この考え方をもとに、一連の平面ホウ素 $\pi$ 電子系を合成し、特異な物性を明らかにしてきた。ホウ素ドーパグラフェンのモデル研究とも捉えられる物質群であり、また、実践的に有用な発光性材料の開発等の最近の進展もあり、世界的に盛んに研究が展開されている。

### 2. 研究の目的

この化学において、トリアリールボラン骨格の平面固定化の概念により、炭素を中心とする多環芳香族炭化水素(PAH)では実現が難しい物質機能をいかに獲得できるかが本研究の問いである。平面ホウ素 $\pi$ 電子系の光電子物性の追求と、超分子重合による高次構造制御の実現をもとに、有機エレクトロニクスや生命科学の発展に資する物質機能の開拓に挑む。

### 3. 研究の方法

励起状態も含めた量子化学計算に基づいた分子設計を行い、また高度な官能基変換法を駆使した合成化学により、素性の良いホウ素 $\pi$ 骨格の創出を行う。それらの $\pi$ 拡張化を行い、得られる $\pi$ 電子系の潜在性を、基本的な光電子物性の評価のみならず、蛍光イメージングへの応用を見据え、耐光性も評価軸に加え精査する。超分子ポリマーにおける分子配向の制御などの高次構造制御を通し、有機ELをはじめとする有機エレクトロニクスや、蛍光イメージングへの応用の可能性を検討する。

### 4. これまでの成果

本研究の基盤となるのが、素性の良いコア骨格の創出である。より魅力ある $\pi$ 骨格を創り上げる方策として、トリアリールボランにヘテロ環を導入した平面 $\pi$ 骨格の創出にまず取り組んだ。含窒素5員環を含むカルバゾールと組み合わせた色純度の高い青色発光色素骨格や、チエニル基を導入した平面固定トリアリールボランを合成し、そのコア骨格としての有用性を示した。

炭素のみからなるPAHと比較して、ホウ素 $\pi$ 電子系を差別化できる点は、ホウ素のLewis酸性を利用した機能付与の可能性である。これまでに我々は、二重蛍光性の付与や、サーモクロミズムの実現、難溶性 $\pi$ 電子系の塗布薄膜形成などを達成してきた。これらの実現には、適切なLewis酸性をホウ素中心にもたせることが肝要であるが、しかし、Lewis酸性を支配する要因には、電子

的、立体的要因が含まれ、その高さを予測することは難しい。そこで、ホウ素 $\pi$ 電子系と弱いLewis塩基であるピリジンとの錯形成に焦点を当て、これまで合成されてきた一連の化合物に関して系統的に調べることで、その要因の理解に努めた。そして、このアプローチにより顕著に高いLewis酸性をもつホウ素 $\pi$ 電子系を生み出しつつある。

次に、一連のホウ素 $\pi$ 骨格を用い、卓越した物性をもつ $\pi$ 電子系への造り込みを行った。まず狙ったのが近赤外特性の獲得である。吸収・蛍光を近赤外領域にもつ分子は、近赤外光の高い生体透過性から、深部まで可視化できる蛍光イメージングや近赤外発光デバイスなど、多彩な応用が期待できる。キサンテン色素骨格に平面ホウ素骨格を組み込むことにより、800 nmを超える波長に蛍光を示す化合物の合成に成功した。多様な元素を導入したフルオレセインがこれまでに報告されているが、その中でも最長の値であり、ホウ素の顕著な電子効果を示す結果である。また、ホウ素 $\pi$ 骨格を電子受容性部位に用いた donor (D)- $\pi$ -acceptor (A) 型色素の開発にも取り組み、極性媒体中で高い量子収率を維持した近赤外発光材料の開発にも成功している。

また、ホウ素で安定化した $\pi$ ラジカルの物性の追求にも取り組んだ。平面固定化したトリフェニルメチルラジカルへのホウ素の導入により、極度に安定化でき、得られるラジカルが両極性の電荷輸送能をもつことを明らかにしている。今回、このラジカルが強い赤色蛍光を示すことに焦点を当て、構造-物性相関の検討によりその起源と修飾の可能性を明らかにした。また、この分子のラジカル有機ELへの応用についても検討し、塗布法により素子を作製し、高い励起子生成効率を示すことを明らかにした。

平面固定化の利点を活用し、ホウ素 $\pi$ 電子系が $\pi$ スタックした超分子ポリマーの合成にも取り組んでいる。その一つの方策は、種重合による精密超分子重合の達成である。会合不活性な準安定状態のモノマーに、超分子ポリマーの断片(種, タネ)を添加することで、超分子ポリマーの長さ分布の制御が可能となる。ホウ素のLewis酸性と、側鎖として導入するアミド部分の分子内水素結合の相乗的活用により、精密超分子重合を実現に取り組んでいる。

ホウ素 $\pi$ 電子系の展開のもう一つの方向性として取り組むのが、蛍光イメージングへの応用である。D- $\pi$ -A型構造の形成により蛍光の環境応答性と2光子励起特性を付与できる点が魅力である。疎水的なホウ素 $\pi$ 電子系に水溶性をもたせる方策として4

級アンモニオ基の導入に着目し、この置換基を導入した一連のホウ素 $\pi$ 電子系の細胞中での挙動とイメージング特性について検討した。アンモニオ基を導入した際の水溶液中での化学的安定性や、細胞中でのオルガネラ局在性、2光子イメージングへの応用の可能性を明らかにした。これらの知見は、今後の平面ホウ素 $\pi$ 電子系の生物化学的応用の基盤となるものである。

#### 5. 今後の計画

ヘテロ原子“ドーブ”ナノグラフェンの科学が脚光をあびる中、本研究では、ホウ素に焦点をあて、ホウ素ならではの物性・機能の獲得に取り組んでいる。平面ホウ素 $\pi$ 電子系のLewis酸性の制御や、ホウ素により極度に安定化された $\pi$ ラジカルの機能性、平面ホウ素 $\pi$ 電子系の精密超分子重合などの学理を構築しつつある。今後、ホウ素 $\pi$ 電子系の蛍光特性や電荷輸送能などの物性の追求はもちろん、ラジカル有機ELや、蛍光イメージングへの応用、超分子ポリマーの機能開拓や、細胞中での超分子化学への展開を重点的に検討していく。

#### 6. これまでの発表論文等

- M. Hirai, N. Tanaka, M. Sakai, S. Yamaguchi, *Chem. Rev.*, **119**, 8291-8331 (2019).
- S. Griesbeck, E. Michail, F. Rauch, H. Ogasawara, C. Wang, Y. Sato, R. M. Edkins, Z. Zhang, M. Taki, C. Lambert, S. Yamaguchi, T. B. Marder, *Chem. Eur. J.*, **25**, 13164-13175 (2019).
- N. Ando, H. Soutome, S. Yamaguchi, *Chem. Sci.*, **10**, 7816-7821 (2019).
- M. Ando, M. Sakai, N. Ando, M. Hirai, S. Yamaguchi, *Org. Biomol. Chem.*, **17**, 5500-5504 (2019).
- S. Griesbeck, E. Michail, C. Wang, H. Ogasawara, S. Lorenzen, L. Gerstner, T. Zang, J. Nitsch, Y. Sato, R. Bertermann, M. Taki, C. Lambert, S. Yamaguchi, T. B. Marder, *Chem. Sci.*, **10**, 5405-5422 (2019).
- S. Ogi, N. Fukaya, Arifin, B. B. Skjelstad, Y. Hijikata, S. Yamaguchi, *Chem. Eur. J.* **25**, 7303-7307 (2019).
- S. Griesbeck, M. Ferger, C. Czernetzi, C. Wang, R. Bertermann, A. Friedrich, M. Haehnel, D. Sieh, M. Taki, S. Yamaguchi, T. B. Marder, *Chem. Eur. J.* **25**, 7679-7688 (2019).
- S. Yamaguchi, Humboldt Research Award (2019).

#### 7. ホームページ等

<http://orgreact.chem.nagoya-u.ac.jp>