

## 【基盤研究(S)】

### 大区分E



## 研究課題名 ホウ素 $\pi$ 電子系の化学：平面固定化により拓く新機能

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

やまぐち しげひろ  
山口 茂弘

研究課題番号：18H05261 研究者番号：60260618

キーワード：ホウ素、 $\pi$ 電子系、平面固定化、超分子重合、ラジカル

### 【研究の背景・目的】

$\pi$  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。例えば、トリフェニルボランはトリフェニルメチルカチオンの電荷中性版と捉えられ、また、グラフェンへのホウ素の導入により半導体特性を付与できる。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。

ホウ素ドーピンググラフェンのモデル研究とも捉えられるこれまでの研究を第1ステージとすれば、第2ステージの化学として何をなすか。この観点から本研究で挑むのが、単なるモデルの域を超え、ホウ素の平面固定化により達成する、他の分子系では実現が難しい物質機能の獲得である(図1)。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。

### 【研究の方法】

トリアリールボラン骨格の平面固定化により、1) ホウ素の空の  $p$  軌道と  $\pi$  骨格の軌道相互作用が有効に生じ、高い電子受容性を実現できる、2) 立体障害がない分、ホウ素に高いルイス酸性をもたせられる、3) プロペラ構造をもつトリアリールボランでは不可能な  $\pi$  スタック能を付与できる。本研究では、これらの平面固定化がもたらす優位性の統合的活用により、多彩かつ秀逸な光電子特性・構造制御を実現し、それらをもとに新たな物質機能の開拓を行う。例えば、平面ホウ素骨格により安定化した  $\pi$  ラジカルが、単結晶 FET において両極性キャリア輸送を示すことを明らかにしている。この骨格をさらに造り込むことにより、特徴ある電荷輸送材料を創出する。この他にも、平面ホウ素  $\pi$  電子系骨格を活用することにより、近赤外発光特性の発現や、 $\pi$  スタック構造を

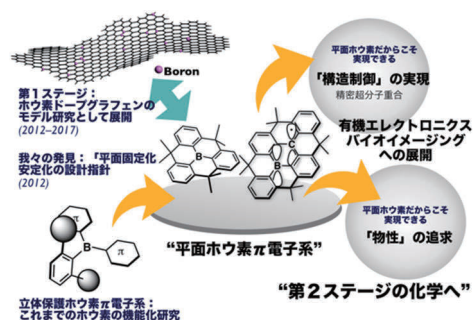


図1. 平面固定化が拓くホウ素  $\pi$  電子系の新機能

もつ超分子ポリマーの形成と物性について検討する。

### 【期待される成果と意義】

物質の特性・機能を決める特定元素の役割を理解し、有効活用することは物質科学の根源であり、挑戦し続けるべき課題である。現代の分子機能化学で求められている物性を、ホウ素の精緻な活用をもとに実現することにより、ホウ素化学や典型元素化学の域を超え、材料科学の進展に寄与できる。秀逸な  $\pi$  電子系の創出とその高次構造制御による物性追求は、有機エレクトロニクス分野の根源的課題である。電子受容性ホウ素  $\pi$  電子系やホウ素安定化ラジカルの薄膜構造制御は、この課題に一つの解を与える期待できる。また、発光性色素の蛍光イメージングや光線力学療法への応用が注目を集めている。我々の平面ホウ素  $\pi$  電子系の超分子集積化を利用したバイオ応用についても検討したい。

### 【当該研究課題と関連の深い論文・著書】

- T. Kushida, S. Shirai, N. Ando, T. Okamoto, H. Ishii, H. Matsui, M. Yamagishi, T. Uemura, J. Tsurumi, S. Watanabe, J. Takeya, S. Yamaguchi, *J. Am. Chem. Soc.*, **139**, 14336-14339 (2017).
- Z. Zhou, A. Wakamiya, T. Kushida, S. Yamaguchi, *J. Am. Chem. Soc.*, **134**, 4529-4532 (2012).

### 【研究期間と研究経費】

平成30年度-34年度  
149,000千円

### 【ホームページ等】

<http://orgreact.chem.nagoya.ac.jp/olddocs/Home.html>