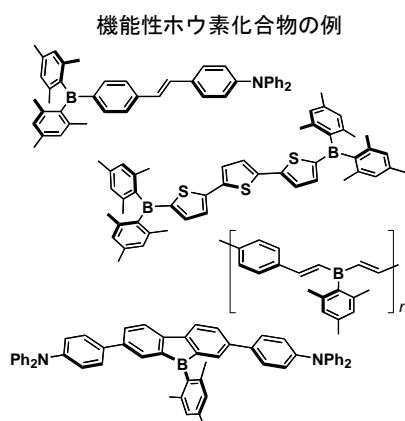


ディビジョン番号	5
ディビジョン名	錯体化学・有機金属化学

大項目	2. 有機金属化学
中項目	2-4. 有機典型元素化合物
小項目	2-4-6. 機能性ホウ素化合物の化学

概要（200字以内）

ホウ素は、空のp軌道に由来した特異な軌道相互作用、高いルイス酸性、特異な構造特性といった特徴を有する。ホウ素をπ共役骨格に組み込み、ホウ素の特性を巧く生かした分子設計を行うことにより、新たな光・電子機能性分子の創製が可能となる。これまでに強発光材料、電子輸送材料、センサー等への応用が展開されている。安定化、高次構造制御、機能化のさらなる追究により、新たな有機エレクトロニクス材料としての実用化が期待される。



現状と最前線

典型元素化合物の特徴を巧みに生かした分子設計により、これまでの炭素を中心とする有機化学では実現できない機能性分子の創製が可能となる。この観点で見た場合、多様な典型元素の中でも、特に13族元素であるホウ素がおもしろい。ホウ素は、1) 空のp軌道を持ち、π共役骨格と組み合わせることにより、特異な軌道相互作用 ($p_{\pi}-\pi^*$ 共役) が生じる、2) 空のp軌道の存在により高いルイス酸性をもつ、また、3) 特異な構造特性 (三方平面型構造) をもつ、といった特徴を有する。これらの特徴を巧く使うことにより、新たなタイプの機能性分子の構築が可能になる。有機ホウ素化学はこれまで、構造論、合成論、有機合成への応用を中心に発展してきた。最近になってにわかに機能分子としてのホウ素化合物の潜在性が脚光を浴びるようになってきた。ここでは、光・電子物性という観点で重要な機能性ホウ素化合物群に絞って、その現状と最前線について述べる。

(1) **ホウ素置換基をもつπ電子系材料**：ボリル基をπ共役骨格に導入することにより光・電子物性という観点で特徴的な分子ができる。通常は、ホウ素上の保護のために立体的にかさ高いアリール基をもつジアリールボリル基が用いられる。ボリル基は、基底状態ではσ供与性であるが、励起状態では空のp軌道に由来しπ電子受容性基として作用する。特に、電子供与性のπ共役骨格に導入することにより、分子内電荷移動 (CT) 遷移による強い蛍光などの特徴的な光特性を示す。これまでに電子供与性のアミノ基とホウ素置換基とを末端に導入した一連のπ電子系が合成され、非線形光学材料、二光子吸収・発光材料への応用が展開されてきた。最近ではボリル基をπ共役骨格の側鎖として導入することにより、固体でも強い蛍光を有する

分子の合理設計が可能であることが報告されている。また、ホウ素を導入した π 電子系は、 $p_{\pi}-\pi^*$ 共役により低いLUMOをもち、電子輸送性材料として有望である。いくつかの誘導体について有機EL素子への応用が報告されている。また、ホウ素を主鎖骨格に組み込んだ高分子も合成されている。

(2) **ホウ素を含む環状共役分子**：ホウ素を含む環状共役骨格も重要な基本骨格となる。その一つの例は、シクロペンタジエンのホウ素類縁体であるポロールであるが、この骨格自体は4 π 電子系であり反芳香族性をもち不安定である、ベンゾ縮環させたジベンゾポロールはホウ素上にかさ高い置換基を導入してさえおけば安定な材料として扱える。フルオレンのホウ素類縁体であり、電子輸送性をもつ π 共役分子の基本骨格としても興味深い。その他、ボラタベンゼン骨格をもつ π 電子系や、ピレンなどの多環芳香族炭化水素の一部をB-N結合で置き換えた化合物などが最近合成され、新たな構成単位としての可能性が期待されている。

(3) **4配位ボラート型化合物**：ホウ素のルイス酸性を生かした材料開発としては二つの方向性がある。一つは静的なルイス酸-ルイス塩基相互作用を利用するものである。トリス(キノリノラート)アルミニウム(Alq_3)と類似のキノリノール配位子をもつ4配位型発光性ホウ素化合物の合成や、分子内B-N配位構造をもつ電子輸送性材料の合成などが報告されている。もう一つの方向性は、動的なルイス酸-ルイス塩基相互作用の利用である。フッ化物イオンなどのアニオンを加えることにより、ホウ素との錯形成が起こる。これを基に、センシング機能をもたせることができる。トリアリールボラン、含ホウ素 π 共役高分子、ジベンゾポロール誘導体などを用いたフッ化物イオンセンシングが報告されている。

(4) **その他**：もう一つの分子設計の指針として、ホウ素の三方平面型構造の利用も重要である。ボロキシンやボラジンは平面6員環であり、これらをコア構造に用いることにより、特異な3次元構造をもつ構造体の構築が可能である。また、この他にカルボラン骨格を用いた耐熱性分子の開発や、あるいはそれ自体を安定アニオンとして用いた機能分子合成も報告されている。

これらの機能性ホウ素化合物の殆どは古典的な合成法に頼っている、有機金属試剤を用いたホウ素上での求核置換反応や炭素-ケイ素、スズ結合から炭素-ホウ素結合への元素交換反応が代表的である、最近になって炭素-水素結合の直接ホウ素化などの革新的な方法論が開発されているが、この分野の発展のためにはさらに幾つかの新しい方法論の開発が不可欠である。

将来予測と方向性

5年後までに解決・実現が望まれる課題

- ・ 新たな骨格をもつホウ素 π 共役系の創出およびそのための効率的合成法の確立
- ・ 機能性ホウ素化合物の安定化、高次構造制御、機能化のための指導原理の確立

10年後までに解決・実現が望まれる課題

- ・ 機能性ホウ素化合物の次世代有機エレクトロニクスデバイスへの実用化

キーワード

ホウ素, 軌道相互作用, 有機エレクトロニクス, 蛍光, 電荷移動度, センサー

(執筆: 山口 茂 弘)