

## 研究課題別事後評価結果

1. 研究課題名： ソフト $\pi$  マテリアルの創製と機能発現

2. 研究代表者名及び主たる研究参加者名(研究機関名・職名は研究参加期間終了時点):

研究代表者

山口 茂弘(名古屋大学大学院理学研究科 教授)

主たる共同研究者

Irle Stephan(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)

3. 事後評価結果

○評点:

A+ 期待を超える十分な成果が得られている

○総合評価コメント:

次世代エレクトロニクス技術の発展の礎となりうる優れた光物性、電子物性を有する $\pi$ 共役分子材料を創製することをめざした。そのため、典型元素の導入による電子構造の修飾と、高度に拡張された $\pi$ 骨格の創出に取り組んだ。前者については、B、S、Pなどの典型元素を用いることによるアプローチを、後者については、分子そのものに機能をもたす設計とともに、凝集状態において機能を発現する際に必須要件である分子配向制御を意識した分子設計をすすめた。

ホウ素置換ジベンゾボレピンに光を照射すると、4 $\pi$ 電子環状反応が進行し、ボラタアリル5員環を生成するフォトクロミック反応が起こることを見出した。これは、長年追い求められてきた bora-Nazarov 反応の発見であり、カルボカチオン中間体の反応性を、等電子性のホウ素に置き換えても実現できることを示した結果である。

ホウ素を含む一連の平面 $\pi$ 電子系の合成を達成した。ホウ素の平面固定化により、立体保護による速度論的支援なしで安定化できることを明らかにし、2次元に $\pi$ 共役を拡張した含ホウ素多環式縮合 $\pi$ 電子系(ホウ素ドーブグラフェン)の化学合成に成功した。このことにより、物理的な合成では不可能なホウ素の数および位置の制御を可能とした。さらに、金属表面上においてナノリボン状に2次元ホウ素ドーブグラフェンを生成させることにも成功している。ホウ素ドーブグラフェンは、ホウ素のルイス酸性を活かして、リチウムイオン電池材料、ガス化学吸着材料、センサ等への展開が期待される。

$\pi$ 電子系の凝集系の物性は分子配向に依存する。柔軟な2本のアルキル鎖によって2つのターチオフェン $\pi$ 骨格を連結した分子を作製し、アルキル鎖長の小さな違いが、ゲル化特性、相転移挙動、固体蛍光に影響をおよぼすことを見出し、凝集系においても構成分子の設計により、物性を自在制御できる可能性を示した。

さらに、電子受容性のベンゾホスホールオキシドに電子供与性ジフェニルアミノ基を導入した化合物が媒体の極性に応答して発光色を変化させる環境応答性蛍光プローブとして有用であることを見出した。この骨格を修飾することにより、格段に高い光耐久性をもつ蛍光色素が得られることを見出し、STED方式の超解像顕微鏡に有用な蛍光色素の開発に成功している。

典型元素を含んだ新しい $\pi$ 分子骨格の開発、基底状態にとどまらず励起状態までも含めた分子構造の設計およ

び精密合成、集積体構造と光物性、電子物性との相関の解明を、実験によるだけでなく、理論化学の支援を受け、すすめたことは高く評価できる。新しい $\pi$ 共役分子材料分野を確立し、さらに発展させることを期待したい。