

機関番号：14301

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2009～2010

課題番号：21750037

研究課題名（和文）高密度にホウ素原子を集積した電子受容性共役分子群の創製

研究課題名（英文）Development of electron-accepting conjugated molecules densely-substituted with boron atoms

研究代表者

吾郷 友宏（AGOU TOMOHIRO）

京都大学・次世代開拓研究ユニット・助教

研究者番号：90466798

研究成果の概要（和文）：

電子輸送材料やアニオンセンサーへの展開を志向して、ホウ素の電子受容性とルイス酸性を活用した機能性ヘテロ共役化合物の合成を行った。窒素とホウ素を組み合わせたヘテロ共役分子であるジベンゾアザボリンを基本骨格とした、生理活性アニオンの蛍光センサー分子の開発に成功した。また、複数のホウ素を含有したオリゴアセンタイプの電子受容性共役分子の合成を検討し、さらにその基本形である9,10-ジヒドロ-9,10-ジボラアントラセンの電子受容性やアニオン捕捉能について明らかにした。

研究成果の概要（英文）：

Synthesis of functional hetero- π -conjugated molecules by taking advantage of electron-withdrawing property and Lewis acidity of boron was investigated for the development of electron-transporting material and anion sensors. Fluorescence molecular sensors for biologically active anions, such as fluoride and cyanide ions, were developed using a dibenzoazaborine framework. The synthesis of electron-accepting conjugated molecules based on oligoacene-like frameworks substituted with boron atoms was investigated. The electron-accepting and anion-complexation abilities of a 9,10-dihydro-9,10-diboraanthracene were elucidated.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	1,600,000	480,000	2,080,000
2010年度	1,700,000	510,000	2,210,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,300,000	990,000	4,290,000

研究分野：典型元素化学

科研費の分科・細目：基礎化学・有機化学

キーワード：有機ホウ素化合物・ボラアセン・電子受容体・アニオンセンシング

1. 研究開始当初の背景

三配位ホウ素は空の $2p$ 軌道を持つ強いルイス酸であることから、 π 共役系に組み込むと π^*-2p^* 共役により LUMO 準位を低下させると共に、ルイス塩基との可逆的錯形成が可能になる。含ホウ素共役化合物のこうした特徴を活用して、色素、蛍光体、電子受容体、

ルイス塩基に対する分子センサーといった機能性分子の開発が盛んに研究されている。

研究代表者は、ホウ素の電子的特徴を他のヘテロ元素と組み合わせ、異種元素間の相互作用によって新規物性の発現が可能になるものと考えた。検討の結果、アクセプターであるホウ素と、カルコゲンや窒素、リンとい

ったドナーを剛直なアントラセン骨格に組み込んだジベンゾヘテラボリンが、分子内のドナー-アクセプター相互作用により優れた光学的機能を示すことを見出した。特にリンをドナー性元素とした場合には、リン原子上を化学修飾して電子状態を調節することで、ホウ素のルイス酸性を増大させることができ、通常は困難な水中でのフッ化物イオン捕捉にも成功した。しかしながら、ジベンゾヘテラボリンのアニオン捕捉能や光物性はアニオンの光センサーとしては十分でなく、強い光吸収・発光特性と高効率なアニオン捕捉という二つの条件を満たすための分子構造の最適化が必要であった。

また、ペンタセンに代表されるオリゴアセン類は p 型有機半導体として古くから研究の対象となってきた化合物群であり、最近ではペンタセン骨格にフッ素原子などの電子求引基を多数導入することで n 型の FET 特性が発現した例も報告されている。研究代表者は三配位ホウ素の高い電子受容性に着目し、オリゴアセン骨格に多数のホウ素原子を導入することで、ホウ素原子同士の相乗効果により優れた電子受容体が得られるものと考えた。

2. 研究の目的

本研究計画では、研究代表者が行ってきたジベンゾヘテラボリンに関する研究を基盤として、分子骨格に種々の典型元素を導入し化学修飾を施すことで、新規機能性の発現を目指す。具体的には、第一テーマとしてジベンゾアザボリンの優れた光吸収・発光特性を利用した高効率アニオンセンサー分子の開発を行う。ジベンゾアザボリンは光物性には優れるものの、ホウ素のルイス酸性が低くアニオンの捕捉能力に欠けるという問題があった。そこで、ジベンゾアザボリン骨格にボリル基やオニウム基といった電子求引基を導入しホウ素のルイス酸性を向上させることで、効率的なアニオン捕捉と光吸収・発光による検出が可能になるものと考えた。

第二のテーマとして、複数のホウ素をアセン骨格に集積したオリゴボラアセンを合成し、電子受容体やアニオンセンサーとしての性能評価を行う。このような多ホウ素置換共役化合物は、既存のトリアリールボラン合成手法では合成困難であるため、本研究テーマにおいては、まず一般的なオリゴボラアセン合成法を開発する。開発した合成手法を用いることで、ペンタセンなどのオリゴアセン骨格に多数のホウ素原子を置換したオリゴボラアセンの合成を検討する。さらに合成したオリゴボラアセンの構造、電子状態や電子受容能力について、実験と理論の両面から明らかにする。

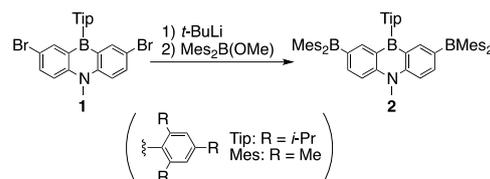
3. 研究の方法

(1) ジベンゾアザボリンを基本骨格としたアニオンセンサー分子の開発

ジベンゾアザボリン骨格に導入する電子求引基として、 π 受容性官能基であるジメシチルボリル基 (Mes_2B 基) を導入し、ホウ素のルイス酸性の向上を図る。研究代表者が開発したジベンゾアザボリン骨格の修飾法を適用して、分子周縁部に複数の Mes_2B 基を導入したボリル化ジベンゾアザボリンを合成する。合成したボリル化ジベンゾアザボリンの電気的・光学的な性質や、アニオン認識能について、各種スペクトルや錯形成実験により明らかにする。また、電子求引基としてアンモニオ基 (NR_3^+ 基) やホスホニオ基 (PR_3^+ 基) といったオニウム基を導入したカチオン性ジベンゾアザボリンについても、光学的性質とアニオン捕捉能を評価する。

(2) 多数のホウ素原子を集積したヘテロ π 共役分子の創製

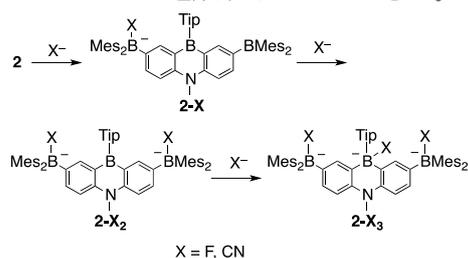
複数のホウ素原子で置換されたラダー型共役分子として、9,10-ジヒドロ-9,10-ジボラアントラセン (ジベンゾジボリン) が報告されているが、合成には対応するスズ化合物とプロモボランとの金属交換反応が用いられており、反応の官能基許容性に乏しい。特に、アミノ基やアルコキシ基といった、ドナー性置換基を導入することは非常に困難である。加えて、この方法では対称性の高い構造の化合物の合成にしか適用できないという問題がある。従って、本研究の目的化合物であるオリゴボラアセンのように複雑な環骨格の構築にあたっては、分子設計の自由度の高い新規合成方法の開発が求められる。本研究計画では、まずオリゴボラアセン合成方法を確立するために、シンプルなラダー型である 9,10-ジヒドロ-9,10-ジボラアントラセンの合成をモデル反応として合成経路・条件の探索を行う。モデル反応から見出した最適な合成条件を用いて、ペンタセンやヘキサセンといったオリゴアセン骨格に複数のホウ素原子を導入したオリゴボラアセンの合成を検討する。さらに、合成したオリゴボラアセンの光学的性質や電子受容性について、各種スペクトルや電気化学測定により明らかにする。



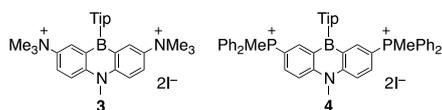
4. 研究成果

(1) ジベンゾアザボリンを基本骨格としたアニオンセンサー分子の開発

既報のジプロモ体 **1** を出発原料とし、周縁部に Mes₂B 基を配置したポリル化ジベンゾアザボリン **2** を合成した。**2** の吸収・蛍光スペクトルはこれまでに合成してきたジベンゾアザボリンから大きく変化しており、光学特性に影響する分子内電荷移動の様式が異なることが示唆された。光学特性の変化の原因について理論計算による検討を行ったところ、母体のジベンゾアザボリンの S₁ 状態はアザボリン環の窒素-ホウ素間の分子内電荷移動状態であることが示された。一方、**2** ではアザボリン環内の電荷移動状態は S₂ 状態に対応し、S₁ 状態はアザボリン環の窒素から Mes₂B 基への分子内電荷移動状態として記述されることが分かった。このような励起状態の性質の変化が光学的性質の違いとして現れたものと考えられる。理論計算からは、**2** は母体のジベンゾアザボリンに比べ大きく低下した LUMO を持ち、電子親和力とルイス酸性が向上していることも示唆された。実際に、電気化学測定から **2** は比較的低電位で一電子還元され、安定なラジカルアニオンを与えることが分かった。**2** のアニオンセンシング能力についてフッ化物・シアン化物イオンとの錯形成実験により検討したところ、一分子あたり三個までアニオンを捕捉可能であることが分かった。アニオンの添加に伴って **2** の吸収・蛍光スペクトルは段階的に変化し、目視でもアニオンの捕捉を蛍光色の変化として識別することができた。**2** の三つのホウ素原子上で段階的にアニオンと錯形成が起こることにより、蛍光発光に関する S₁ 状態に対応する分子内電荷移動の様式が変化し、吸収・蛍光波長が変動したものと考えられる。以上より、複数のポリル基をジベンゾアザボリンに導入することで、ホウ素のルイス酸性の向上のみならず、蛍光波長変化型のアニオンセンシングが達成することができた。



次に、電子求引基として Mes₂B 基に代えてトリメチルアンモニオ基 (Me₃N⁺基) またはメチルジフェニルホスホニオ基 (MePh₂P⁺基) を導入したジカチオン性ジベンゾアザボリン **3, 4** を合成し、アニオンセンサーとしての性能評価を行った。

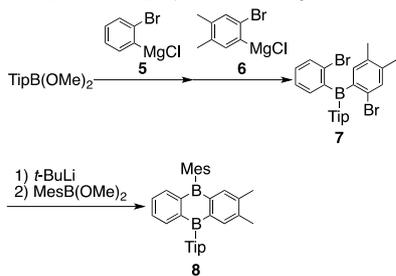


カチオン性ジベンゾアザボリン **3, 4** は母体ジベンゾアザボリンと似た吸収・発光スペクトルを示したことから、オニウム基が光学的性質に与える影響は小さいことが分かった。**3, 4** は塩化メチレンや THF などの有機溶媒のみならず、含水溶媒 (THF-水、DMSO-水) および純水へも溶解するという両親媒性を示した。各種のスペクトル測定から、**3, 4** は水中でも凝集せずに単分子として溶解しており、光吸収・発光特性についても有機溶媒中とほとんど変化しないことが分かった。そこで、含水溶媒 (DMSO-水) 中でのアニオンの光センシングを検討したところ、**4** を用いることで ppb オーダーのフッ化物イオンおよびシアン化物イオンを蛍光センシングすることができた。さらにシアン化物イオンについては、純水中でも ppm オーダーまで蛍光変化によりセンシング可能であった。水中ではフッ化物イオンやシアン化物イオンといった小さなアニオンは溶媒和を受けルイス酸との錯形成が阻害されるため、ホウ素系の分子センサーでは水中でこれらのアニオンを捕捉するのは困難であった。今回開発した **4** によってこれらのアニオンを水系溶媒中でセンシングできたのは、オニウム基の誘起効果によるホウ素のルイス酸性の増大、カチオン-アニオン間の静電引力、両親媒性の付与による分子センサーの水中への溶解性の増大、の三点が原因として考えられる。

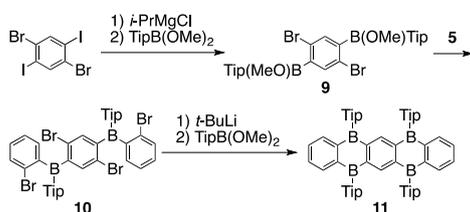
(2) 多数のホウ素原子を集積したヘテロπ 共役分子の創製

複雑な分子骨格を有するオリゴボラアセン合成への展開を念頭に、9, 10-ジヒドロ-9, 10-ジボラアントラセンの合成をモデル反応として反応条件の探索を行った。まず、1, 2-ビス(トリメチルシリル)ベンゼンと種々のハロボラン (BCl₃, BBr₃, PhBCl₂, PhBBr₂ など) との段階的な金属交換反応による 9, 10-ジヒドロ-9, 10-ジボラアントラセン環構築反応を検討した。しかしながら、いずれの場合にも原料を含む複雑な混合物を与える結果となった。そこでより温和で官能基許容性の高い方法として、グリニャール試薬とアルコキシボランとの金属交換反応を検討した。ホウ素源としてかさ高いボロン酸エステルである TipB(OMe)₂ を使い、二種類のグリニャール試薬 **5, 6** を段階的に作用させたところ、三つの異なるアリアル基を有するトリアリアルボラン **7** が生成した。**7** を *t*-BuLi で処理してジリチオ体とし、二つ目のホウ素源として MesB(OMe)₂ を加えることで閉環反応が進行し、ジボリン環の両側に異なった芳香環を持ったジボラアントラセン **8** を構築することができた。この手法では、両端の芳香環に加え、ホウ素原子上の芳香環も変更できるこ

とから、多様なジボラントラセンの合成が可能であると期待される。



上記のジボリン環構築反応を利用して、テトラボラペンタセン **11** の合成を検討した。1,4-ジブロモ-2,5-ジヨードベンゼンを用いたジブロンマグネシウム体に対し、ホウ素源として TipB(OMe)₂ を作用させビス(ボリン酸エステル)**9** とし、続いて両端のベンゼン環を導入してビス(トリアリールボラン)**10** を得た。**10** に対し、臭素-リチウム交換反応を行うことでテトラリチオ体を発生させ、TipB(OMe)₂ を作用させることでテトラボラペンタセン骨格の構築を試みたところ、質量分析から目的化合物 **11** の生成を確認した。しかしながら、生成物は空気・水に対し不安定であり、その分離・精製には至らなかった。目的化合物の発生率を向上させるとともに、グローブボックス中での単離操作を検討することで、テトラボラペンタセンの単離を検討中である。



5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 11 件)

- ① Tomohiro Agou, Christophe Lescop, Régis Réau, Folding of a coordination polymer framework incorporating swiveling pins driven by π - π interactions, *Inorganic Chemistry*, **50**, 3183-3185 (2011). 査読有
- ② Ana Isabel Aranda Perez, Thomas Biet, Sébastien Graule, Tomohiro Agou, Christophe Lescop, Neil R. Branda, Jeanne Crassous, Régis Réau, Assembling N,P,N Pincers for Coordination-Driven Synthesis of Supramolecular [2,2]Paracyclophane, *Chemistry A European Journal*, **17**, 1337-1351 (2011). 査読有
- ③ Tomohiro Agou, Junji Kobayashi, Takayuki Kawashima, Synthesis and Optical Properties of a Bis(benzothiaaborino)carbazole, a Thiaborin-Carbazole Mixed Ladder-Type π -Conjugated Molecule, *Phosphorus, Sulfur, Silicon and Related Elements*, **185**, 6762-6764 (2010). 査読有
- ④ Tomohiro Agou, Masaki Sekine, Takayuki Kawashima, Stepwise synthesis and properties of a 9,10-dihydro-9,10-diboraanthracene, *Tetrahedron Letters*, **51**, 5013-5015 (2010). 査読有
- ⑤ Tomohiro Agou, Hiroki Arai, Takayuki Kawashima, Synthesis, Structure, and Properties of a Dinaphthoazaborine, *Chemistry Letters*, **39**, 612-613, (2010). 査読有
- ⑥ Tomohiro Agou, Masaki Sekine, Junji Kobayashi, Takayuki Kawashima, Detection of Biologically Important Anions in Aqueous Media by Dicationic Azaborines Bearing Ammonio or Phosphonio Groups, *Chemistry A European Journal*, **15**, 5056-5062 (2010). 査読有
- ⑦ Tomohiro Agou, Md. Delwar Hossain, Takayuki Kawashima, Kenji Kamada, Koji Ohta, Two-photon absorption properties of heterafluorenes and spirobifluorenes bearing aminostyryl arms, *Chemical Communications*, **2009**, 6762-6764. 査読有
- ⑧ Tomohiro Agou, Masaki Sekine, Junji Kobayashi, Takayuki Kawashima, Synthesis and Reactivity of a Bis(dimesitylboryl)azaborine and Its Fluoride Sensing Ability, *Chemical Communications*, **2009**, 1894-1896. 査読有
- ⑨ Tomohiro Agou, Tatsuo Kojima, Junji Kobayashi, Takayuki Kawashima, Synthesis of π -Conjugated Dendrimers Based on Azaborines, *Organic Letters*, **11**, 3534-3537 (2009). 査読有
- ⑩ Tomohiro Agou, Masaki Sekine, Junji Kobayashi, Takayuki Kawashima, Multi-step Detection of Cyanide Ion by a Bis(dimesitylboryl)dibenzoazaborine, *Journal of Organometallic Chemistry*, **694**, 3833-3836 (2009). 査読有
- ⑪ Tomohiro Agou, Md. Delwar Hossain, Takayuki Kawashima, Synthesis,

Optical Properties, and Theoretical Calculations of Silafluorenes and Spirobisilafluorene Bearing Electron-Donating Aminostyryl Arms around a Silafluorene Core, *Chemistry A European Journal*, **16**, 368-375 (2009).
査読有

無し
(3)連携研究者
無し

〔学会発表〕(計9件)

- ① 吾郷友宏、韓準秀、笹森貴裕、時任宣博、安定な1,2-ジプロモジシレンの反応性、日本化学会第91春季年会、2011年3月25-28日、横浜
- ② 吾郷友宏、杉山佑介、笹森貴裕、時任宣博、安定な1,2-ジヒドロジメタレンの合成と性質、第37回有機典型元素化学討論会、2010年11月25-27日、室蘭
- ③ 吾郷友宏、杉山佑介、笹森貴裕、高木望、永瀬茂、酒井平祐、古川行夫、時任宣博、安定な1,2-ジヒドロジシレンの合成と異性化反応、第14回ケイ素化学協会シンポジウム、2010年11月19-20日、湯河原
- ④ 小島達央、吾郷友宏、小林潤司、川島隆幸、第3世代アザボリン dendrimer の合成と光物性、日本化学会第90回春季年会、2010年3月26-29日、大阪
- ⑤ 荒井博貴、吾郷友宏、川島隆幸、ナフタレン縮環型アザボリンの合成と光学的性質、日本化学会第90回春季年会、2010年3月26-29日、大阪
- ⑥ Tomohiro Agou, Tatsuo Kojima, Junji Kobayashi, Takayuki Kawashima, Synthesis and Optical Properties of Dibenzoazaborine-Based Dendrimers, 12th Kyushu International Symposium on Physical Organic Chemistry, December 16-19, 2009, Fukuoka
- ⑦ 関根真樹、吾郷友宏、小林潤司、川島隆幸、ラダー型縮環ジボリンの新規合成法の開発、第36回有機典型元素化学討論会、2009年12月10-12日、鳥取
- ⑧ 小島達央、吾郷友宏、小林川島隆幸、共役拡張スピロヘテラフルオレンの光物性、第36回有機典型元素化学討論会、2009年12月10-12日、鳥取
- ⑨ 小島達央、吾郷友宏、小林潤司、川島隆幸、アザボリンを基本骨格とした dendrimer の光物性、第20回基礎有機化学討論会、2009年9月28-30日、桐生

6. 研究組織

(1) 研究代表者

吾郷 友宏 (AGOU TOMOHIRO)

京都大学・次世代開拓研究ユニット・助教
研究者番号：90466798

(2) 研究分担者

