

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 25 年 5 月 31 日現在

機関番号：12608

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2010～2012

課題番号：22750046

研究課題名（和文） ホウ素置換  $\pi$  共役化合物の創成と還元によるキノイド構造発現および共役構造制御研究課題名（英文） Development of Boron-Substituted  $\pi$ -Conjugated Molecules and Regulation of Their Conjugate Structure: Quinoid Structure Formation by Reduction

研究代表者

庄子 良晃 (SHOJI YOSHIKI)

東京工業大学・資源化学研究所・助教

研究者番号：40525573

研究成果の概要（和文）：

$\pi$  共役系の炭素原子の一部をホウ素原子に置き換えることで、 $\pi$  共役系にホウ素原子に由来する電子およびルイス塩基アクセプター性を付与することができる。さらに、ホウ素二置換  $\pi$  共役化合物は、二電子還元によりキノイド構造発現に基づく共役構造制御が可能であることを見出した。この知見を基に、簡易なホウ素置換  $\pi$  共役化合物の合成手法を開拓した。その過程で見出した、効率的な 9,10-ジボラアントラセン骨格構築法を基に、高い発光効率を有する誘導体の開発を行った。

研究成果の概要（英文）：

Boron-containing  $\pi$ -conjugated molecules exhibit electron- and Lewis base-accepting properties due to the vacant 2p orbital of the boron atom. In addition,  $\pi$ -conjugated molecules having two boron substituents can dramatically alter their conjugated structure by two-electron reduction to form a quinoid structure. On the basis of this finding, versatile synthetic method for boron-containing  $\pi$ -conjugated molecules was newly developed. During the course of this study, highly luminescent 9,10-diboraanthracene derivatives were synthesized.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010 年度	1,400,000	420,000	1,820,000
2011 年度	1,000,000	300,000	1,300,000
2012 年度	800,000	240,000	1,040,000
年度			0
年度			0
総計	3,200,000	960,000	4,160,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・有機化学

キーワード：構造有機化学、有機ホウ素化学

## 1. 研究開始当初の背景

$\pi$  共役系の炭素原子の一部をホウ素原子に置き換えることで、 $\pi$  共役系にホウ素原子

に由来する電子およびルイス塩基アクセプター性を付与することができる。研究代表者はこれまで、水素化ホウ素化合物の結合化学

に関する研究を行ってきた。さらに、ホウ素化合物の還元による新規ホウ素-ホウ素結合生成反応を見出している。研究開始当初、水素化ホウ素化合物の研究は主にヒドロホウ素化を始めとする反応試薬としての利用や、誘導体の構造化学的興味に留まっていた。研究代表者は、ホウ素二置換ベンゼンの水素化物が、二電子還元によって一重項キノジメタン構造を形成することを見出した (図 1)。すなわち、ホウ素置換基により  $\pi$  共役系の共役構造を制御できる可能性を新たに見出した。

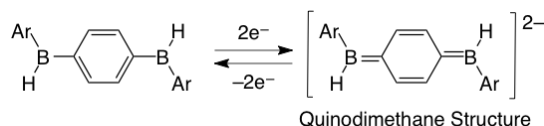


図 1. ホウ素置換  $\pi$  共役化合物の還元による共役構造制御。

## 2. 研究の目的

上記背景を踏まえて、種々の含ホウ素  $\pi$  共役化合物を合成し、その構造、酸化還元挙動、発光特性といった諸物性を系統的に調査することを目的とした。水素化ホウ素化合物は、それ自体が特異な化学反応性を示すとともに、含ホウ素  $\pi$  共役化合物のビルディングブロックとして潜在的に有望であると考えられた。そこで本研究では、水素化ホウ素化合物を用いた新規含ホウ素  $\pi$  共役化合物の合成研究と物性調査を行った。

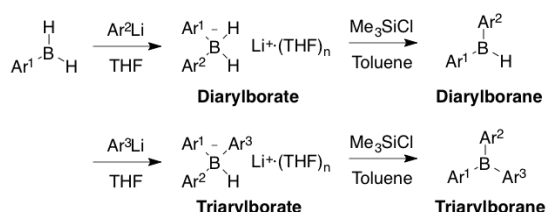
## 3. 研究の方法

水素化ホウ素化合物を出発原料とし、種々のアリールリチウム試薬との反応によるホウ素置換  $\pi$  共役化合物の合成を行った。また、水素化ホウ素化合物の縮環反応による含ホウ素  $\pi$  共役化合物の合成反応を開発した。得られたホウ素化合物は、各種 NMR、X 線結晶構造解析により構造決定し、各種分光分析による物性調査を行った。

## 4. 研究成果

### (1) ホウ素置換 $\pi$ 共役化合物の合成

始めに、水素化ホウ素化合物を出発原料とした、ホウ素置換  $\pi$  共役化合物の簡便な合成反応の開発を行った (スキーム 1)。



スキーム 1. 水素化ホウ素化合物を出発原料とするステップワイズなアリール化反応

THF 中、モノアリールボランの水素化体

( $\text{Ar}^1\text{-BH}_2$ ) とアリールリチウム ( $\text{Ar}^2\text{Li}$ ) を混合することにより、ジアリールボラート ( $\text{Ar}^1\text{Ar}^2\text{BH}_2^-$ ) を得た。トルエン中、このボラートとクロロトリメチルシランを混合することで、ボラートからヒドリドが引き抜かれたジアリールボランが得られた。同様の操作を繰り返す事により、トリアリールボラン ( $\text{Ar}^1\text{Ar}^2\text{Ar}^3\text{B}$ ) の合成が可能である。このようにして、ステップワイズにホウ素にアリール基を導入することに成功した。三つのアリール基としては、異なる置換基を選択可能である。一般的に、ホウ素にアリール基を導入するためには試薬の厳密な当量制御と注意深い反応操作が必要である。さらに、導入するアリール基の数を制御することは必ずしも容易ではない。本手法は、言わばヒドリドをホウ素の「保護基」として利用し、ごく簡便に、アリール基を 1 基のみホウ素上に導入することを可能にするものである。

### (2) 含ホウ素 $\pi$ 共役化合物の創製

9,10-ジボラアン

トラセン誘導体 (図 2) は、1,4-ジボリン部位が二つのベンゼン環と縮環した構造からなる。これまでに

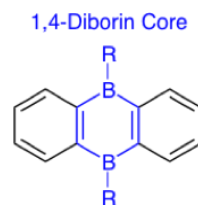
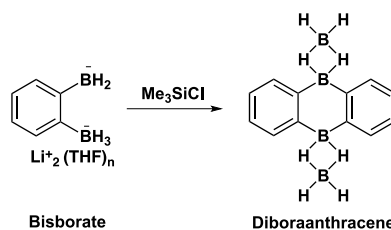


図 2. 9,10-Diboraanthracene

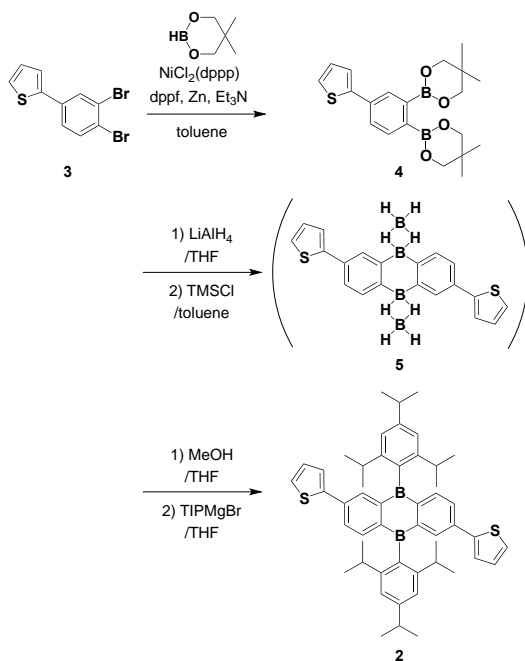
ルイス酸触媒や発

光材料などへの応用が試みられている。しかし、既存の合成法は一般的に過酷なルイス酸条件を必要とするため、ジボラアントラセン骨格へのさらなる機能団導入は容易ではなかった。今回、水素化ホウ素化合物の合成研究の過程で、1,2-ジボリルベンゼンのビスボラート誘導体をクロロトリメチルシランで処理することにより、ごく穏和な反応条件下で 9,10-ジボラアントラセン誘導体 (1) が得られるという予期せぬ反応を見出した (スキーム 2)。本反応を利用することで、これまで合成が困難であった、官能基化されたジボラアントラセン誘導体の合成が可能になる。



スキーム 2. 新規骨格形成反応によるジボラアントラセン (1) の合成

本合成反応の有用性を検証するために、ジボラアントラセン骨格上に、ホウ素原子に対して電子供与が可能なチエニル基を導入した新規誘導体 2 の合成を行った (スキーム 3)。



スキーム 3. ジボラントラセン (2) の合成

まず、4-チエニル-1,2-ジブロモベンゼン (3) を出発原料とし、Ni 触媒を用いたジボリル化反応によって化合物 4 を合成した。化合物 4 を THF 中、LiAlH<sub>4</sub> により還元し、次いでトルエン中でクロロトリメチルシランと混合し加熱することにより、ジボラントラセン骨格を有する化合物 5 を合成した。化合物 5 は単離せず、THF 中でメタノールと混合し、次いで THF 中で 2,4,6-トリイソプロピルフェニルグリニャール試薬と混合することで、目的物である化合物 2 の合成を達成した。化合物 2 の同定は <sup>1</sup>H 核および各種 NMR 測定、質量分析により行った。化合物 2 は、ホウ素上に嵩高いアリール基が置換しているため、空気中でも安定に取り扱える。さらに、単結晶 X 線構造解析により化合物 2 の詳細な分子構造を明らかにした (図 3)。

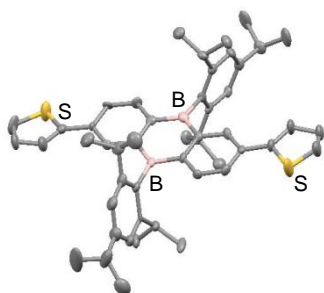


図 3. 化合物 2 の結晶構造

化合物 2 は、その発光において顕著なソルバトクロミズムを示した。化合物 2 の紫外可視吸収スペクトルおよび蛍光スペクトルを図 4 に示す。ヘキサン中では、450 nm 付近から立ち上がる吸収帯が観測される。

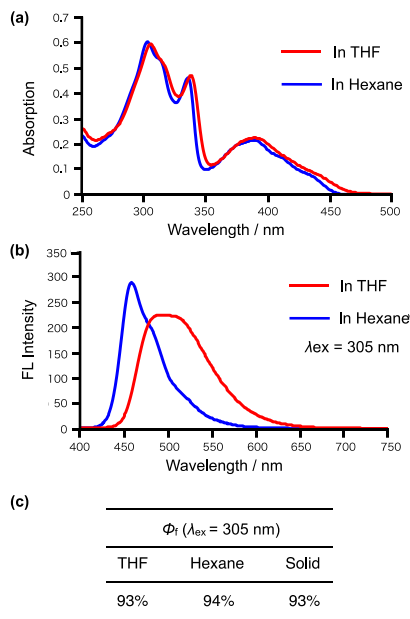


図 4. 化合物 2 の (a) 吸収スペクトル、(b) 蛍光スペクトル、(c) 蛍光量子収率。

より高誘電率の溶媒である THF 中でも、化合物 2 の吸収波形およびモル吸光係数に大きな違いはみられなかった (図 4)。しかし蛍光スペクトル測定において、2 の THF 中の発光ではヘキサン中と比べ顕著な長波長シフトが観測された (図 4)。上記の観測結果は、化合物 2 が励起状態において分極構造をとっていることを示唆している。また、化合物 2 は溶液および固体状態ともに、90% を超える高い量子収率を示した。過去報告されたジボラントラセン誘導体の発光効率のごく低いものであった ( $\Phi_f < 5\%$ )。含ホウ素  $\pi$  共役化合物を適切な形で官能基化することにより、発光能を始めとする機能を大幅に向上可能であることを実証した。

次に、高効率な固体発光分子を指向して、ジボラントラセンと剛直かつ三次元的な  $\pi$  共役骨格を組み合わせた新規分子 6 をデザインした (図 5)。

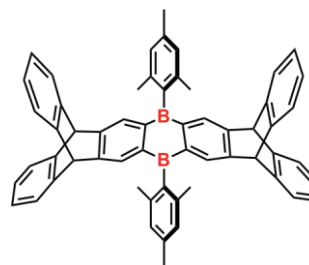
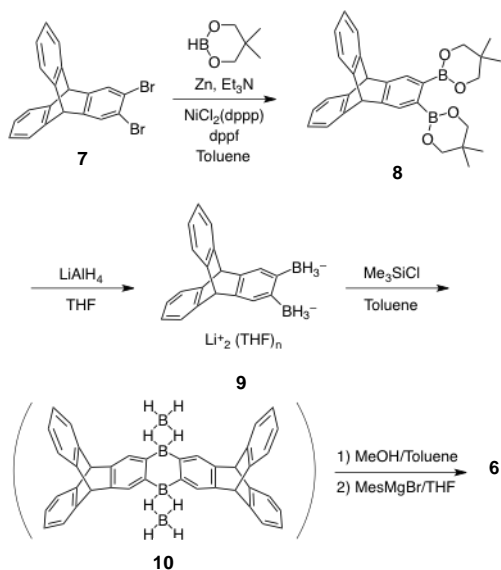


図 5. 新規発光性分子 6.

合成は、スキーム 4 に従った。化合物 1 では、三次元的な分子骨格からなるトリブチセン部位が、発光性のジボラントラセン部位の凝集を抑制すると考えられる。また、化合物 6 の発光挙動および集積構造の検討を



スキーム 4. 新規発光性分子 **6** の合成

行った。化合物 **6** の合成はスキーム 4 に従って行った。1,2-ジブロモトリプチセン (**7**) を出発原料とし、Ni 触媒を用いたジボリル化反応によって化合物 **8** を合成した。化合物 **8** を THF 中、LiAlH<sub>4</sub> により還元しビスボラート体 **9** を得た。次いで、トルエン中でクロロトリメチルシランと混合し加熱することにより、ジボライプチセン骨格を有する化合物 **10** を合成した。化合物 **10** は単離せず、THF 中でメタノールと混合し、次いで THF 中でメシチルグリニャール試薬と混合することで、目的物である化合物 **6** の合成を達成した。化合物 **6** の同定は <sup>1</sup>H 核および各種 NMR 測定、質量分析により行った。化合物 **6** は、ホウ素上に嵩高いアリアル基が置換しているため、空気中でも安定に取り扱える。

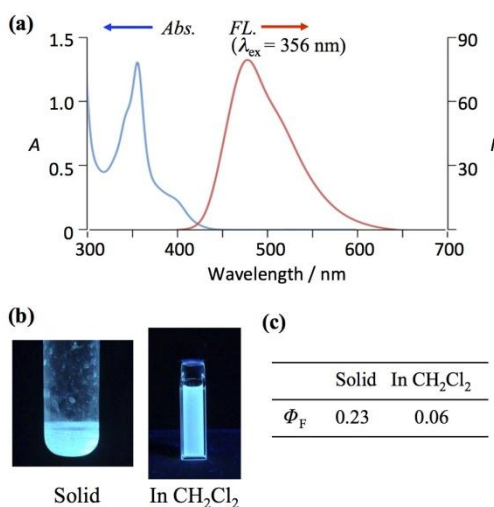


図 6. (a) 化合物 **6** の CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 中での吸収、蛍光スペクトル. (b) 発光状態のスナップショット. (c) 量子収率.

化合物 **6** の CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 中での吸収および蛍光スペクトルを測定したところ、365 nm に極大

を有する吸収と、476 nm に極大を有する発光 ( $\lambda_{ex} = 365$  nm) を観測した (図 6 a,b)。さらに、蛍光量子収率  $\Phi_F$  は、CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 溶液中 ( $\Phi_F = 0.06$ ) よりも固体状態 ( $\Phi_F = 0.23$ ) の方が高い結果となった (図 6 c)。よって、化合物 **6** は固体状態でより発光効率が良好であることを明らかにした。上記の発光挙動を理解する為に、化合物 **6** の単結晶 X 線構造解析を行った (図 7)。

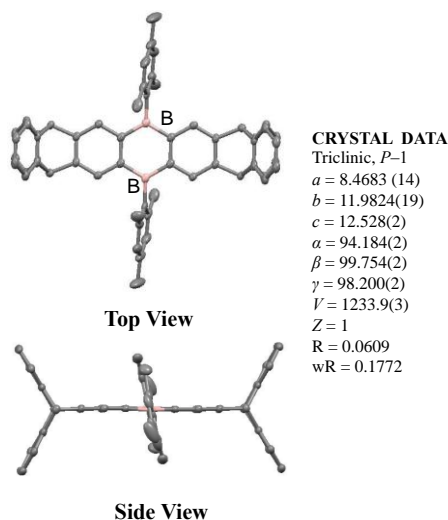


図 7. 化合物 **6** の結晶構造.

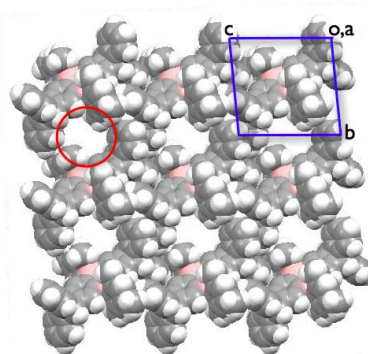


図 8. 化合物 **6** のパッキング図.

その結果、結晶状態では嵩高いイプチセン骨格により、発光中心であるホウ素縮環部位の凝集が抑制されていることが明らかになった (図 7, 8)。このため、化合物 **6** では固体状態で消光が抑えられていると考えられる。さらにパッキング構造を見ると、結晶格子の *a* 軸に沿って、結晶溶媒 (THF) が入り込んだ空隙が形成されている (図 8)。なお、この THF 分子はディスオーダーの度合いが大きいので、Squeeze プログラムにより対応する反射を除去して解析を行った。今後、この空隙を利用することによる小分子の選択的吸着や、それに伴う発光挙動の変化を利用したセンシング材料への展開が期待される結果となった。

以上、本研究では、水素化ホウ素化合物を

利用した新規含ホウ素  $\pi$  共役化合物の合成研究を行い、簡便かつ効率的な合成手法を確立することに成功した。また、ホウ素が縮環した  $\pi$  共役化合物である 9,10-ジボラアントラセン骨格構築反応に基づき、高い発光効率を示す誘導体の合成に成功した。上記成果は、含ホウ素  $\pi$  共役化合物の自在な精密合成手法およびそれに伴う物性制御の方法論開拓に寄与するものである。

#### 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)

[学会発表] (計 1 件)

① 根本大輔・庄子良晃・福島孝典

1,2-ジボリルベンゼン誘導体からの 9,10-ジボラアントラセン骨格形成反応  
第23回基礎有機化学討論会  
2012年9月19日 京都テルサ

[その他]

ホームページ等

<http://fuku.res.titech.ac.jp/>

#### 6. 研究組織

(1) 研究代表者

庄子 良晃 (SHOJI YOSHIAKI)

東京工業大学・資源化学研究所・助教

研究者番号：40525573

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし