

報告番号	※	第	号
------	---	---	---

主 論 文 の 要 旨

論文題目 Chemistry of Planarized Triphenylboranes:
Effects of Structural Constraint and Derivatization
(平面固定トリフェニルボランにおける構造固定の効果および
誘導体合成に関する研究)

氏 名 櫛田 知克

論 文 内 容 の 要 旨

望みの物性をもつ π 電子系の開発は、新たな機構に基づく分子機能の発現といった基礎化学的興味だけでなく、近年急速に発展している有機エレクトロニクス材料への応用という観点からも重要な課題である。 π 共役化合物の電子構造・物性修飾の方法論の一つとして、分子構造を特定の配座に固定することが挙げられる。これにより、 π 共役の効果的な伸張や、固定化により自由度の小さくなった構造に由来した特異な挙動の発現が期待される。一方、典型元素を π 共役系に組み込むことも有用な手法であり、なかでも三配位ホウ素を含む π 共役化合物は、ホウ素の空のp軌道に由来した電子受容性をもつ興味深い化合物群である。しかし、三配位ホウ素の本質的な反応性の高さから、これらの化合物を材料として応用するためには、なにがしかの安定化が必須である。本論文では、新たな三配位ホウ素化合物の安定化手法である“平面固定により安定化”されたトリフェニルボラン類縁体について研究を行った。本論文は、この分子における構造固定の物性、構造に及ぼす効果、およびこの骨格から誘導される興味深いホウ素化合物の性質についてまとめたものであり、序論、本論4章、および結論より構成されている。

序論では、構造固定された π 電子系の研究例や三配位ホウ素化合物を機能性材料へと展開した先行研究を概観し、本論文の背景、目的、および概要を述べている。

第1、2章では、平面固定トリフェニルボランの電子状態の変化において、構造固定がその物性や構造におよぼす効果について検討している。トリフェニルボラン骨格まわりの三つのメチレン基による架橋は、分子構造を平面に固定するだけでなく、ホウ素-炭素結合長を短くし、ホウ素まわりの構造をいわば窮屈な状態に規制していると言える。この構造に対し、電子励起や一電子還元により電子状態を変化させることで、この構造規制を解消し平面構造からボウル構造へとその分子構造が大きく変化するを見出した。

第1章では、平面固定トリフェニルボランが特異な二重蛍光特性を示すことに着目し、時間分解分光測定や励起状態の理論計算によりその励起状態ダイナミクスについて検討している。その結果、平面固定トリフェニルボランは最低励起一重項状態において二つの安定構造、すなわち平面型構造と大きく構造変化したボウル型構造をとり、それぞれから異なる波長で蛍光発光を示すことにより二重蛍

光特性を発現することを明らかとした。この結果は、メチレン架橋によって固定された基底状態の構造が、励起状態における大きな構造変化の引き金であることを示しており、平面固定によって分子を剛直にするのとは逆に、動的挙動を引き出すという興味深い分子設計指針を示唆している。さらに、 π 共役を三方向に拡張した誘導体においても同様の励起状態ダイナミクスによる特異な蛍光特性を示すことも明らかとした。

第2章では、平面固定トリフェニルボランの化学的還元を検討し、対応するラジカルアニオンについて述べている。トリアリールボランの一電子還元状態の検討は、これらを電子輸送材料として応用する際に、重要な知見を与えるものと考えられる。電子常磁性共鳴(EPR)スペクトル測定および理論計算の結果、トリフェニルボラン骨格を平面に固定することで不対電子スピン密度が効果的に非局在化することが明らかとなった。さらに、平面固定トリフェニルボランラジカルアニオンは基底状態において最安定構造である平面構造とともにボウル型安定構造をもつことが理論計算により示唆された。計算により見積もった両者のエネルギー差が非常に小さいことから、このラジカルアニオンは室温において平面構造とボウル構造との平衡にあると考えられる。実際、この化合物の X 線結晶構造は浅いボウル構造であり、還元することで柔軟な分子構造変化を誘起できることを示した。

第3、4章では、平面固定トリフェニルボランと塩基あるいは求核剤との反応を検討している。選択する反応剤によって、ボラタアントラセンおよびボラシクロファンといった興味深い誘導体を与えることを見出した。すなわち、水素化カリウムや LiTMP を用いると塩基として働き、ベンジル位の脱プロトン化反応によりボラタアントラセンを与えるのに対して、*t*-BuLi との反応では構造固定された骨格であるにもかかわらずホウ素上での置換反応が進行し、ボラシクロファンが得られた。

第3章では、平面固定トリフェニルボランから誘導される平面固定 *B*-フェニルボラタアントラセンアニオンについて述べている。代表的な π 共役骨格であるアントラセンの一つの炭素原子をホウ素で置き換えたボラタアントラセンアニオンは、その構造や電子状態に興味もたれる含ホウ素芳香族化合物である。今回、ホウ素上のフェニル基をボラタアントラセン骨格と共平面に固定することで効果的な π 共役の拡張や負電荷の非局在化が実現されていることを明らかとした。このアニオンは溶液中および結晶中において対カチオンとの相互作用を示さず、長波長側での吸収・蛍光特性を示すことを実験的に示した。これらの結果は、平面固定化による電子構造への大きな摂動を示すものであり、ホウ素を含む π 電子系における重要な設計指針を与えるものである。

第4章では、平面固定トリフェニルボランから誘導されるボラシクロファンについて述べている。この化合物は三配位ホウ素原子とベンゼン環が空間的に非常に近接した位置に固定された構造をもつことから、ホウ素-ベンゼン相互作用のモデル化合物と言える。理論計算の結果、ホウ素原子とベンゼン環の最も近接した炭素原子との間に明確な結合性相互作用があることを見出した。さらに、ベンゼン環に電子供与性置換基であるジメチルアミノ基を導入することで、ホウ素-ベンゼン相互作用の性質を π 錯体から σ 錯体性の高い構造に変化させることにも成功した。これらの結果は、Lewis 酸である三配位ホウ素化合物によるベンゼン誘導体の活性化における中間体を直接観測した構造と見なすこともでき、典型元素化合物の配位化学に重要な知見を与えるものである。

結論では、本論4章を概観し、平面固定トリフェニルボランが示す特異な構造変化挙動や反応性についてまとめるとともに、これらの結果が有機 π 電子系化学に与える意義について述べている。