

別紙 4

報告番号	※ 甲 第 号
------	---------

主 論 文 の 要 旨

論文題目 Use of Tricoordinate Boron for Producing Functions in π -Electron Systems
(パイ電子系の機能創出にむけた三配位ホウ素の活用)

氏 名 安藤 直紀

論 文 内 容 の 要 旨

π 共役骨格は、分子性の光・電子機能の発現の根源であり、優れた基本骨格の創出が機能性分子の開発、ひいては有機エレクトロニクスや蛍光イメージングをはじめとする有機材料を基盤とする科学技術の発展の要となる。これを実現するための有用な手法として、 π 共役骨格への三配位ホウ素の導入が挙げられる。空の p 軌道をもつ三配位ホウ素を π 共役骨格に組み込むことで、電子受容性に富んだ骨格を構築できる。また、ホウ素の Lewis 酸性に起因して、配位数変化による物性の制御や化学吸着能の付与が可能となる。これらの特性を活かし、ホウ素を含む π 電子系化合物の発光材料、電子輸送性材料、化学センサーをはじめとする材料への展開が広く進められてきた。一方で、三配位ホウ素化合物の光反応性を利用した機能性材料や蛍光イメージングを指向した蛍光色素などへの展開例は依然として限られており、発展の余地がある。このホウ素を含む π 電子系の化学において新たな潮流を生み出すには、ホウ素の本質的な特性や反応性に立脚した分子系の創出が不可欠である。そこで、本論文では、“構造固定による三配位ホウ素化合物の安定化” および “三配位ホウ素の電子欠損性” に着目し、ホウ素ならではの光・電子機能をもつホウ素 π 電子系の創出に取り組んだ。本論文は、序論、本論三章、結論から構成される。

第一章では、三配位ホウ素化合物の平面固定化を基軸とした発光性分子の合成と、平面固定化が電子構造や Lewis 酸性に及ぼす効果について論じている。発光性 π 電子系の基本骨格として、ホウ素置換アセン類縁体として知られるジベンゾボレピン骨格に着目した。これまでの報告では、ホウ素上にかさ高い置換基を導入し、立体保護することで化合物の安定化が達成されてきた。しかし、この分子設計では、安定化のために導入したかさ高い置換基により、 π 共役の拡張や Lewis 酸性の制御という点において制約があった。そこで本研究では、ホウ素まわりの構造固定による安定化というコンセプトのもと、ジベンゾボレピン骨格のホウ素上のアリール基を平面固定化した誘導体を合成した。分子内 Friedel-Crafts 環化反応により合成した標的化合物は、ホウ素上にかさ高い置換基をもたないにもかかわらず空気や水に対して高い安定性を示した。一方で、ホウ素上のアリール基を平面固定化したことにより、フッ化物イオンなどの強い Lewis 塩基だけでなく、ピリジン誘導体と錯形成するだけの Lewis 酸性を保持することを見出した。また、得られた化合物は THF 溶液中で強い青色蛍光を示すことがわかった ($\lambda_{em} = 424 \text{ nm}$, $\Phi_F = 0.68$)。さらに、ホウ素上のアリール基に電子供与性の 4-(ジフェニルアミノ)フェニル基を導入した誘導体は、溶媒の極性に依存して青色から橙色の蛍光を示し、いず

れの溶媒中でも強い蛍光を示すことを見出した ($\Phi_F > 0.9$)。これは、電子供与部位と電子受容部位からなる多くの蛍光色素において、極性溶媒中で量子収率が顕著に低下することとは対照的な結果であり、当該分子骨格の電子受容性部位としての有用性を示す結果といえる。

第二章では、三配位ホウ素化合物の新たな光反応様式の発見と反応機構の解明について論じている。ホウ素を含む π 電子系の化学において、トリアリールボラン類の光反応は、ホウ素-炭素結合の開裂を伴う分解反応であり、トリアリールボラン類の光反応性を活かした機能発現は困難とされてきた。これに対し、申請者のグループでは、三配位ホウ素とカルボカチオンの等電子性に基づく三配位ホウ素化合物の特異な反応として、ボラ-Nazarov 環化反応を報告している。しかし、本反応の基質として検討されたのは、ジメシチルボリル置換ジベンゾボレピンのみであり、基質適用範囲など反応の詳細は未解明であった。そこで、本反応の一般性を検討するため、ジメシチルボリル基をもつアレーン誘導体について光反応を行った。チオフエン誘導体を基質とした場合、ボラ-Nazarov 環化反応は進行せず、全く異なる反応が進行することを見出した。分光化学的手法と単結晶 X 線結晶構造解析により生成物を同定したところ、メシチル基上のメチル基の C-H 結合がチオフエン環の二重結合に対して形式的に *syn* 付加したスピロ構造をもつボラインダン誘導体が良好な収率で生成していることを明らかにした。また、この反応は基質一般性が高く、チオフエン環の代わりに他のアリール基をもつ誘導体でも進行することがわかった。理論および実験的に反応機構を検討した結果、本反応は、①光励起状態での[1,6]-シグマトロピー転位によるメシチル基上のメチル基の水素原子の転位と、②基底状態での双性イオン型中間体またはビラジカル中間体の炭素-炭素結合反応、という 2 段階で進行していることがわかった。以上の結果は、ホウ素とカルボカチオンの等電子性に基づく新たな反応性を示すものであり、単純な三配位ホウ素化合物の新たな光機能性の開拓の基礎知見となる結果である。

第三章では、近赤外発光を示すホウ素置換フルオレセイン色素の開発と、その光物性、反応性に及ぼす三配位ホウ素の効果について論じている。フルオレセインやローダミンなどのキサンテン色素は、蛍光プローブの有用な基本骨格として広く用いられているが、それらの吸収・蛍光は可視領域にあり、蛍光イメージングにおける実用性をさらに高めるためにはその長波長化が望まれている。特に、自家蛍光の抑制や光毒性の軽減、生体透過性などの観点から、近赤外領域に吸収・蛍光を示すキサンテン色素は魅力的である。本研究では、キサンテン色素の吸収・蛍光がキサンテン骨格 10 位の元素の性質に大きく依存することに着目し、電子欠損性の三配位ホウ素をフルオレセイン骨格に導入したボラフルオレセインを合成した。塩基性条件下におけるボラフルオレセインの光学特性を検討したところ、アセトニトリル溶液中で 800 nm を超える近赤外領域に吸収・蛍光が観測された。これは、 SiR_2 や P=O などの他の元素置換基を導入したフルオレセイン類縁体と比較しても顕著に長波長の値であった。さらに、高度に π 拡張されたナフトフルオレセインと比較してもより長波長シフトしており、三配位ホウ素がフルオレセイン骨格の電子構造に大きな摂動を与えているといえる。理論計算の結果、これは、ホウ素の誘起効果と空の p 軌道を介した特異な軌道相互作用 ($p-\pi^*$ 相互作用) に起因することが明らかになった。また、ボラフルオレセインは、フェノール部位の Brønsted 酸塩基平衡に加え、ホウ素部位の Lewis 酸・塩基錯形成により可視および近赤外領域での光学特性の多段階変化を示すことを見出した。これらの結果は、キサンテン色素への新たな機能付与の可能性を示唆するとともに、近赤外色素の開発における三配位ホウ素の有用性を示す結果といえる。

以上の成果は、ホウ素を含む π 電子系の物性・機能の根源となる三配位ホウ素の電子受容性、Lewis 酸性に関する理解を深めるとともに、光反応性を生かした機能発現や蛍光イメージングへの応用を指向したホウ素化合物の創出にむけた分子設計の指針を示すものである。これら一連の知見は、有機ホウ素化学や典型元素化学のみならず、有機材料化学の発展にも貢献するものである。