

論文審査の結果の要旨および担当者

報告番号	※ 甲 第 号
------	---------

氏 名 安藤 直紀

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)

論文審査担当者

主 査 名古屋大学トランスフォーマティブ生命分子研究所
教 授 博士 (工学) 山 口 茂 弘

委 員 名古屋大学トランスフォーマティブ生命分子研究所
教 授 博士 (工学) 伊 丹 健 一 郎

委 員 名古屋大学理学研究科
教 授 博士 (工学) 齋 藤 進

委 員 名古屋大学工学研究科
教 授 博士 (工学) 忍 久 保 洋

論文審査の結果の要旨

別紙 1 - 2

優れた π 共役骨格骨格の創出は、秀逸な機能性分子の開発、ひいては有機分子を基盤とする光・電子技術の発展につながる。その有用な手法として、 π 共役骨格への典型元素の導入による電子的修飾が挙げられる。中でも、空の p 軌道をもつ三配位ホウ素の導入は、高い電子受容性や Lewis 酸性を付与し、特徴的な機能性材料の創出を可能にする。本論文は、構造固定による三配位ホウ素化合物の安定化と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 π 電子系の創出に取り組んだ成果をまとめたものである。

まず申請者は、三配位ホウ素化合物の平面固定化をもとに、発光性分子骨格の創出に取り組んだ。ホウ素を含む 7 員環であるボレピンを基本骨格に用い、ホウ素上のフェニル基をすべて平面固定したフェニルジベンゾボレピンの合成に成功した。かさ高い置換基による立体保護がなくとも、高い化学的安定性を有し、かつピリジンなどの弱い Lewis 塩基とも錯形成するだけの Lewis 酸性をもつ特徴的な分子骨格である。この骨格に電子供与性のトリフェニルアミン骨格を導入した Donor- π -acceptor 型色素を合成し、溶媒の極性に依存せず強い蛍光を維持するという特性をもつことを示した。この骨格の発光性電子受容性部位としての有用性を示す結果である。

次に、三配位ホウ素化合物のフォトクロミック特性の探求を目的に、トリアリールボランの光反応性について検討した。ジメシチルボリル基をもつチオフェン誘導体の光反応について検討し、既知のボラ-Nazarov 環化型の反応とはまったく異なる反応が進行することを見出した。メシチル基上のメチル基の C-H 結合がチオフェン環の二重結合に対して形式的に *syn* 付加し、スピロボラインダン誘導体を与える反応であり、高い基質一般性をもつ。反応機構を理論および実験的に検討し、光励起状態での [1,6]-シグマトロピー転位による水素シフトを経る反応であることを明らかにした。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と捉えられる。

さらに、三配位ホウ素化合物の機能性の追求の新たな展開として、バイオイメージングを指向した近赤外発光色素の開発に取り組んだ。フルオレセイン骨格の 10 位に三配位ホウ素を導入したボラフルオレセインの合成に成功し、この色素が、ケイ素やリンなどを導入した他の元素置換体では達成困難な 800 nm を超える近赤外領域に吸収・蛍光を示すことを明らかにした。そして、フルオレセインのフェノール部位の 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光学特性の多段階変化を示すという特異な特性を実験的に示した。

以上のように申請者は、三配位ホウ素の電子受容性、光反応性、Lewis 酸性を活かした分子設計により、一連の秀逸なホウ素を含む π 電子系の開発を達成した。これらの成果は、典型元素の活用を機軸とした機能分子化学において、新たな分子設計の指針を示す結果である。よって、申請者は博士（理学）の学位を授与される十分な資格があるものと認められる。