

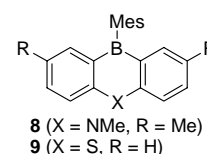
論文内容の要旨

論文題目 Development of Novel π -Conjugated Molecules Based on Heteraborins

(ヘテラボリンを構成単位とした新規 π 共役分子の開発)

氏名 吾郷 友宏

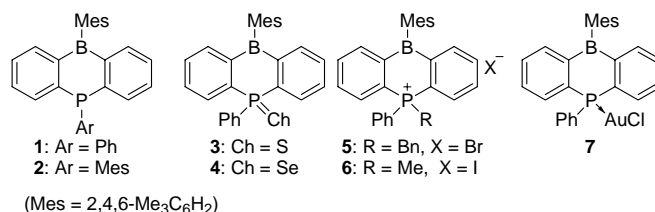
π 共役分子と典型元素を組み合わせたヘテロ π 共役分子には、典型元素の原子軌道が π 軌道と電子的に相互作用することで、母体の π 共役分子に見られない新たな物性の発現が期待される。典型元素として窒素、酸素や硫黄を有した π 共役分子は古くより研究されており、色素、発光材料などへの応用が既に行われている。一方、近年になって、ホウ素やケイ素、リンなどのこれまで注目されてこなかった典型元素を有した π 共役分子についての研究が盛んになってきており、特にヘテロールと呼ばれるヘテラシクロペンタジエン類が、ピロールやチオフェンなど既知の類縁体とは大きく異なった物性を持つことが分かっている。しかしながら、研究の多くはヘテロールを対象としたものに限られており、ヘテロ π 共役分子のライブラリーは十分なデータを備えているとは言い難い。そこで、新たな分子骨格を構築しその物性について検討することは、典型元素の有用性についての知見を得る意味で重要であると考えられる。筆者は、分子骨格としてジヘテロアントラセンに着目し、特に典型元素として強力なアクセプターであるホウ素を導入したヘテラボリンについて検討を行うこととした。既に、典型元素として窒素、酸素、硫黄およびホウ素を持ったヘテラボリンが報告されているが、その光物性については詳細な検討はなされていない。また、その他の典型元素を有した化合物は未知である。筆者は典型元素としてリンを導入したホスファボリンの物性に興味を持ち、検討を行った。また、ヘテラボリンを縮環により拡張したラダー型分子の開発についても検討を行ったので、以下報告する。



1. ジベンゾホスファボリンの合成とその性質

ホスファボリンはリンを有した π 共役分子として、その構造・物性に興味を持たれる。また、リン原子上を化学修飾することにより、電子状態を調節することができるので、一つの分子から多様な物性を持つ分子群を構築することができると考えられる。

ホスファボリン**1**および**2**は空気・水に対し安定な固体として得られた。X線構造解析から、リン原子が平面構造をとれないために平面から浮き上がり、中心のホスファボリン環はボート型構造をとっていることが分かった。このような非平面構造のため、ホスファボリンではリン-ホウ素間のドナー・アクセプター相互作用は弱いことが示唆される。



ホスファボリンのリン原子は通常のトリアリールホスフィン同様の反応性を維持していることが分かった。通常的手法により、**1**よりカルコゲニド**3**および**4**、ホスホニウム塩**5**および**6**、金錯体**7**を合成することができた。**3**および**4**についてはX線構造解析の結果、トリアリールホスフィンカルコゲニドとして一般的な構造を有していることが分かった。

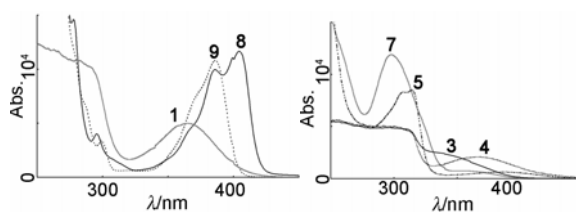


Figure 1. UV-vis spectra of dibenzoheteraborins.

これらの化合物は UV-vis スペクトルにおいて特徴的な吸収バンドを示した (Fig. 1)。**1**の場合は、リンからホウ素への分子内電荷移動 (ICT) による吸収を示したが、その波長はアザボリン**8**やチアボリン**9**に比べ短波長シフトするとともに吸光係数は半分程度に減少しており、リン-ホウ素間のドナー・アクセプター相互作用が**8**および**9**に比べ弱いことが示された。一方、**3**および**4**はカルコゲンのローンペアからホウ素への ICT 吸収を近紫外領域に示した。これらの化合物と異なり、高い準位のローンペアを持たない**5**や**7**は長波長領域に吸収を示さなかった。

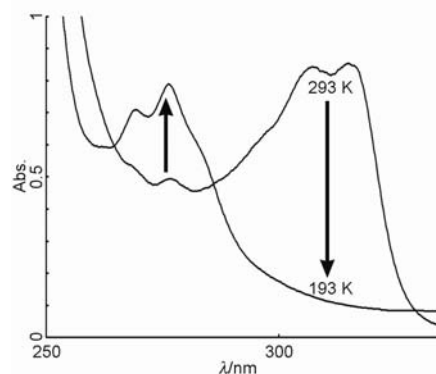


Figure 2. VT UV-vis spectra of **5**.

8が中程度の強度で鋭い蛍光を発するのは対照的に、**1**およびその誘導体**3-7**の蛍光強度は弱く、また大きな Stokes シフトが見られた。リン周りの構造が非平面型であり、加えて構造の剛直性の不足のため、蛍光強度が低下していることが考えられる。

理論計算により、ホスファボリンの電子状態について検討を行ったところ、リン原子の酸化状態に応じてフロンティア軌道の準位が大きく変動することを見出した。すなわち、**1**から**3**、

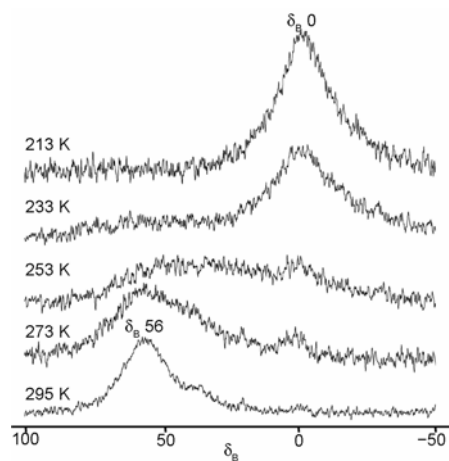


Figure 3. VT ¹¹B NMR spectra of **5**.

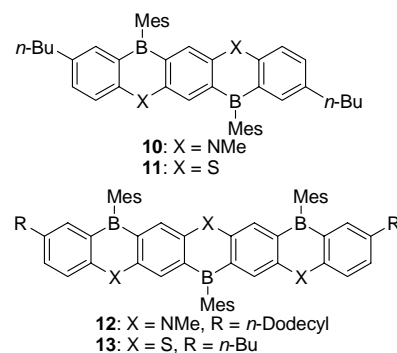
4、5へと順に LUMO が低下し、特に 5 では非常に低い LUMO 準位を有することが示された。実際に、5 の VT UV-vis スペクトルでは、低温で長波長側の吸収が消失し (Fig. 2)、VT ^{11}B NMR ではトリアリールボランのシグナル (δ_{B} 56) から 4 配位のボラート (δ_{B} 0) への変化が観測され、低温では対アニオンの臭化物イオンがホウ素上に配位したプロモボラートを形成することがわかった (Fig. 3)。通常、トリアリールボランに臭化物イオンは配位しないが、5 では LUMO が大きく低下したことによりホウ素のルイス酸性が増大したため、臭化物イオンの配位が起こったものと考えられる。

ヘテラボリンとフッ化物イオンまたは塩化物イオンとの錯形成を UV-vis スペクトルによりモニターした。フッ化物イオンについては、LUMO の低下に伴い錯形成定数が増大し、4 および 5 では滴定実験で錯形成定数を算出できないほど増大していた。また、塩化物イオンについては、8、9、1 では錯形成は観測されなかったが、3、4 および 5 では、LUMO の低下を反映して塩化物イオンでも錯形成が観測された。特に 5 はトリアリールボランとしては非常に高い錯形成定数を示した。

フッ化物イオンの水和エネルギーは大きいいため、フッ化物イオンを水相から有機相へ輸送するのは困難とされてきたが、合成した 5 および 6 は、高いルイス酸性に加え電荷を有するため、水相からのフッ化物イオン輸送に適しているものと考えられる。実際に、1 当量の $(n\text{-Bu})_4\text{NF}$ または KF の水溶液と、6 の CHCl_3 溶液を接触させたところ、フルオロボラートの定量的な形成が NMR および UV-vis スペクトルにより観測され、フッ化物イオンが水相から効率良く輸送されることが分かった。

2. アザボリンまたはチアボリンを構成単位としたラダー型分子の開発

π 共役系を平面固定することで、共役の効果が高まるとともに、骨格が剛直になるために発光量子収率が向上することが知られている。平面骨格の一つにラダー型分子が挙げられる。筆者は、ヘテラボリンを縮環したラダー型分子 10-13 を設計した。複数のヘテラボリンユニットが電子的に相互作用することで、小さな HOMO-LUMO ギャップを有するとともに、剛直な骨格によって強い蛍光を発することが期待される。



10-13 は空気・水に対し安定な固体として合成することができた。

10 および 11 については単結晶構造解析を行い、期待した通りに高い平面性を有していることが分かった。10 の ORTEP 図を Fig. 4 に示す。これらの分子は Mes 基の立体反発のため結晶中で分子間相互作用は見られず、固体状態で強い発光を示す可能性を示唆している。

UV-vis スペクトルにおいて吸収波長は π 系の拡張とともに長波長シフトし、ヘテラボリンユニット間の電子的相互作用の存在が示唆された。アザボリン 8、10、12 とチアボリン 9、11、13 を比較すると、前者の方が吸収波長は長波長シフトしており、同時に吸光係数は 2 倍程度大きな値を示した (Fig. 5)。これらの光吸収は典型元素 (窒素または硫黄) からホウ素への ICT に起因したものであるため、その遷移確率は典型元素とホウ素とのドナー - アクセプター相互作用の強さに依存する。窒素のドナー性が硫黄に比べ高いため、アザボリンで吸収波長は長波長シフトし、吸光係数は増大したものと考えられる。

蛍光スペクトルでは、いずれの化合物も 20 nm 以下の小さな Stokes シフトの蛍光を示し、予想した通りに剛直な分子骨格を反映した結果となった (Fig. 6)。アザボリンとチアボリンの発光量子収率には差は見られなかったが、発光バンドの形状は両者で異なったものとなった。チアボリンの発光が比較的シャープであるのに対し、アザボリンの発光は複数のピークを示し、特に **12** では短波長側に新たな発光バンドを示した。そこで励起波長を変えて **12** の蛍光スペクトルを測定したところ、スペクトルのバンド形状に励起波長に対する依存性が見られた。一方で濃度依存性は見られなかったため、基底状態でのダイマー形成やエキシマー形成の可能性は排除される。

アザボリンの粉末状態での蛍光測定を行ったところ、いずれの化合物も強い蛍光を示すとともに、溶液中での蛍光スペクトルに比べ大きな長波長シフトが観測された (Fig. 7)。また、励起スペクトルの極大波長も固体状態では長波長シフトしていた。**8** とラダー型分子 **10** および **12** を比較すると、**10** および **12** の方が長波長シフトの度合いが大きく、固相での Stokes シフトも増大していた。溶液での蛍光には濃度依存性が見られなかったが、固相では分子が非常に接近するため、励起双極子間の相互作用が働いたものと考えられる。

ラダー型分子のルイス酸としての機能をフッ化物イオンとの錯形成反応により検討した。これらの分子は多数のルイス酸点を有するため、フッ化物イオンと多段階で錯形成し、光学的・電子的性質もそれに応じて各段階で変化するものと考えられる。 $(n\text{-Bu})_4\text{NF}$ をフッ化物イオン源とし、THF 中で UV-vis スペクトルの変化をモニターしたところ、化合物によって錯形成定数が大きく変化することを見出した。ペンタセン型分子とヘプタセン型分子では、後者がより大きな錯形成定数を示したが、これは

π 共役系の拡張による LUMO の低下を反映した結果と考えられる。また、アザボリンとチアボリンを比較すると後者が大きな錯形成定数を示したが、これは硫黄の電子供与性が窒素よりも低いため、チアボリンでは対応するアザボリンに比べ LUMO が低下したことによると考えられる。以上より、 π 系の拡張または典型元素の置換により、ラダー型分子の LUMO 準位が大きく変動することを見出した。

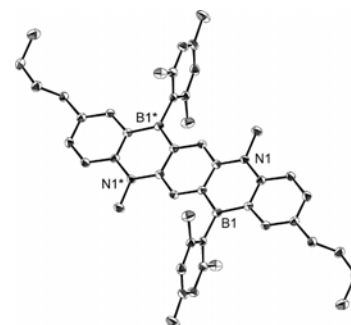


Figure 4. ORTEP drawing of **10**.

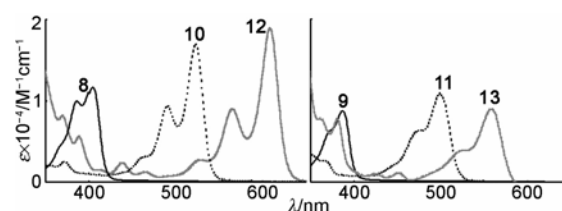


Figure 5. UV-vis spectra of the ladder molecules.

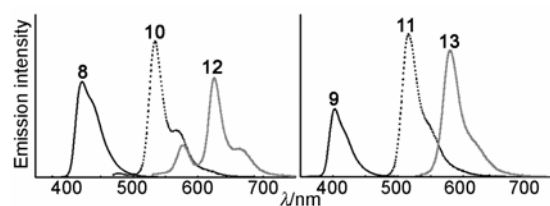


Figure 6. Fluorescence spectra of the ladder molecules.

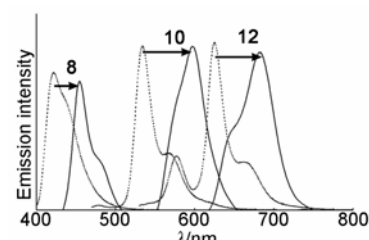


Figure 7. Solid state fluorescence spectra (solid line: solid state, dashed line: solution).