

アルキニルボラン骨格を有する新奇アントラセン誘導体の合成と物性評価

Synthesis and characterization of novel anthracene derivatives with alkynyl borane structure

都産技研¹, 東工大化生研² ○三柴 健太郎¹, 田中 裕也², 稲田 宗隆²

TIRI¹, Tokyo Tech. LCL², °Kentaro Mishiba¹, Yuya Tanaka², Munetaka Akita²

E-mail: mishiba.kentaro@iri-tokyo.jp

電子不足なホウ素原子と π 共役系を組み合わせた有機分子は、アクセプター材料や光学材料として注目されている。¹⁾ 其中で安定なホウ素置換基として多用されるジアリールボリル基は、アリール置換基の嵩高さ故にホウ素原子に結合した母骨格の π 平面が捻じれたコンフォメーションを取りやすい。特に、アントラセンを初めとした発達した π 平面を持つアセン化合物では、ホウ素原子上の空 p 軌道と π 共役系が同一平面上から大きくずれ、電子不足ホウ素の性質を効果的に π 平面へ付与することが困難だった。²⁾

本研究ではアントラセン環と嵩高いジメシチルボリル基を sp 混成炭素 2 つから成るアセチレン架橋で接続することにより、立体障害による捻じれを抑えつつ両者が電子的に強く相互作用することが可能な新規 π 共役ホウ素化合物を創造することを目指した。

合成・単離に成功したモノボリル化合物 **AntB** およびジボリル化合物 **AntB₂** は、単結晶 X 線構造解析によりアセチレン架橋を挟んだ 3 配位ホウ素平面とアントラセン環の成す角が 2 ~ 21° と小さく、ホウ素原子を含めた共役系拡張の存在を示唆している(Fig. 1)。また、分光光学測定および電気化学測定から、これらの分子が狭い HOMO/LUMO ギャップ(2.2~2.5 eV)を有すると共に、無置換アントラセン

Ant と比べて LUMO 準位のみが大きく低下する傾向にあることが明らかになった。DFT 計算もこれを強く支持しており、アセチレン架橋を介してホウ素原子の空 p 軌道がアントラセンの反結合性 π^* 軌道に強く寄与することで、 π 共役系全体に電子受容性が付与されていることを示している(Fig. 2)。

当日の発表では、発光特性も含めて本分子系の基礎物性について議論をする予定である。

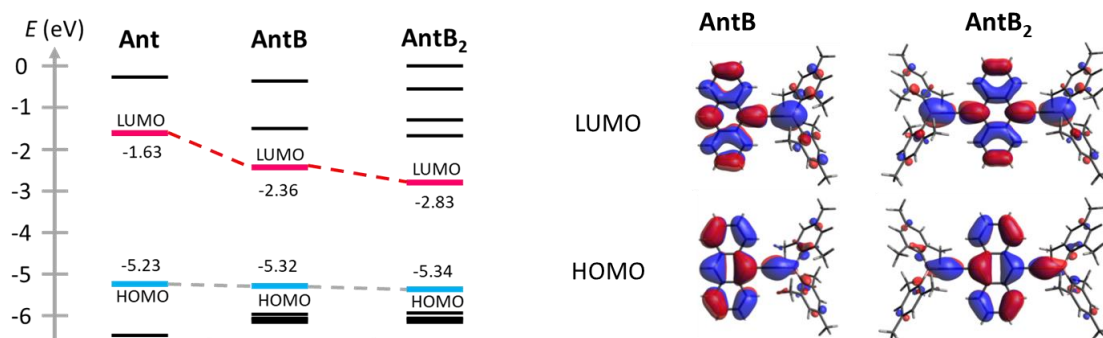


Fig. 2 Kohn-Sham orbitals and their energy levels of **Ant**, **AntB** and **AntB₂** calculated by DFT (B3LYP/6-31G(d)).

1) G. Turkoglu, M. E. Cinar, T. Ozturk, *Molecules*, **2017**, 22, 1522.

2) Z. Yuan, N. J. Taylor, R. Ramachandran, T. B. Marder, *Applied Organometallic Chemistry*, **1996**, 10, 305.