

## 強い電子受容性をもつ $\text{BAr}_2$ 架橋ジヒドロキシジオン骨格の合成と物性

(京大化研) ○竹脇 由佳・中野 修一・中村 智也・Minh Anh Truong・Richard Murdey・若宮 淳志

Synthesis and Properties of  $\text{BAr}_2$ -Coordinated Dihydroxydiones as Strong Electron Accepting Units (*Institute for Chemical Research, Kyoto Univ.*) ○Yoshika Takewaki, Shuichi Nakano, Tomoya Nakamura, Minh Anh Truong, Richard Murdey, Atsushi Wakamiya

The development of strong electron-accepting units is important to realize stable donor-acceptor-type near-infrared absorbing dyes. In the present study, we designed diarylborane ( $\text{BAr}_2$ )-coordinated dihydroxydiones of anthracene and naphthalene (**1-BAr<sub>2</sub>** and **2-BAr<sub>2</sub>**). The  $\text{BAr}_2$  groups were introduced by the reaction with  $\text{BAr}_3$  in toluene upon heating. Single crystal X-ray structural analysis and NICS calculations for the compounds with pentafluorophenyl ( $\text{C}_6\text{F}_5$ ) groups revealed that the anthracene analogue **1-B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>** and the naphthalene analogue **2-B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>** have significant contributions from quinone and quinoid structure, respectively. In cyclic voltammetry, the first reduction wave was observed at  $-0.16$  V (vs.  $\text{Fc}^+/\text{Fc}$ ) for anthracene analogue **1-B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>**, whereas that of the naphthalene analogue **2-B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>** was further positive-shifted ( $+0.07$  V), showing strong electron accepting ability. The impact of the  $\text{BAr}_2$ -coordination and the benzene fusion on  $\pi$ -conjugation and electron-accepting ability will be discussed by comparing their structural, photophysical, and electrochemical properties.

**Keywords :** Electron accepting ability; Dioxaborine; Boron; Coordination bond; Benzene annulation

安定性の高いドナー・アクセプター型近赤外吸収色素を実現するためには、強い電子受容性骨格の開発が重要である。本研究では、アントラセンおよびナフタレンのジヒドロキシジオン (**1, 2**) にジアリールボラン ( $\text{BAr}_2$ ) を配位させた化合物 **1-BAr<sub>2</sub>**, **2-BAr<sub>2</sub>** を設計した (下図)。 $\text{BAr}_2$  架橋部位は、化合物 **1, 2** をトルエン中加熱条件下で  $\text{BAr}_3$  と反応させることにより導入した。Ar 基としてペンタフルオロフェニル基 ( $\text{C}_6\text{F}_5$ ) を用いた化合物について、単結晶 X 線構造解析と NICS 計算から、アントラセン体 **1-B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>** ではキノンの、ナフタレン体 **2-B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>** ではキノイドの共鳴構造の寄与が大きいことがわかった。電気化学測定を行ったところ、第一還元電位はアントラセン体 **1-B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>** では  $E_{1/2} = -0.16$  V (vs.  $\text{Fc}^+/\text{Fc}$ )、ナフタレン体 **2-B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>** ではさらに正側にシフトした  $+0.07$  V に観測され、強い電子受容性をもつことがわかった。本発表ではこれらの化合物の構造特性、光物性、電気化学特性について、ホウ素架橋の効果とベンゼン縮環の効果の観点から詳しく議論する。

