

脱メチル化を経る *N,O*-二座配位ジフルオロボラン誘導体の効率的な合成法の開発

(岡山大工¹・岡山大院自然²) ○前川 直登¹・光藤 耕一²・菅 誠治²

Efficient Synthesis of *N,O*-Bidentate Difluoroboron Derivatives via Demethylation (¹*Faculty of Engineering, Okayama University*, ²*Graduate School of Natural Science and Technology, Okayama University*) ○Naoto Maekawa,¹ Koichi Mitsudo,² Seiji Suga²

N,N-Bidentate difluoroboron complexes such as BODIPY have excellent luminescence properties, and the synthesis and properties of their derivatives have been extensively studied. In contrast, until recently, there have been a few reports on *N,O*-bidentate difluoroboron derivatives (NOFBs), which are analogs of BODIPY. NOFBs are recently rapidly gaining attention due to their large Stokes shift, strong absorption and emission properties, and excellent luminescence in both solution and solid state. However, previous reports of NOFBs have been limited to methods using transition metals at high temperature or using relatively unstable substrates with hydroxy groups. In this work, we report the development of an efficient method for the synthesis of NOFB via difluoroboronation and demethylation of methoxy-group-substituted substrates which are stable and easy to handle. In the presence of Bu₄NI and Et₃N, the treatment of 2-(2-methoxyphenyl)pyridine with BF₃·OEt₂ afforded NOFB in high yield. The reaction efficiency was highly influenced by the amounts of reactants and additives. The details of the reaction, the substrate scope, and a plausible mechanism of this reaction based on several control experiments will be presented.

Keywords : *N,O*-Bidentate Difluoroboron; Demethylation; Fluorescence; Metal Free

BODIPY に代表される *N,N*-二座配位ジフルオロボロン錯体は優れた蛍光特性を示す分子群であり、その誘導体合成と物性が盛んに研究されている。一方、BODIPY の類縁体である *N,O*-二座配位ジフルオロボロン錯体 (NOFB) の研究は大きく遅れていた。最近になって、NOFB は大きな Stokes シフト、強い吸収・発光特性、溶液状態と固体状態双方における優れた発光特性等により、急速に注目されつつある。しかしながら、NOFB の従来の合成法は、高温にて遷移金属を用いる手法や、ヒドロキシ基を持つ比較的不安定な基質を用いる手法に限られていた。

今回我々は、安定で取り扱い容易なメトキシ基を持つ基質の脱メチル化を経るジフルオロボロン化により、NOFB を効率的に合成する方法を開発したので報告する。2-(2-メトキシフェニル)ピリジンに対して、Bu₄NI、Et₃N 存在下、BF₃·OEt₂ を作用させたところ、NOFB を高収率で与えた。本反応の進行には、反応剤・添加剤の当量を適切に制御することが重要となる。その詳細と基質適用範囲、対照実験から想定される本反応の推定反応機構について紹介する。

