

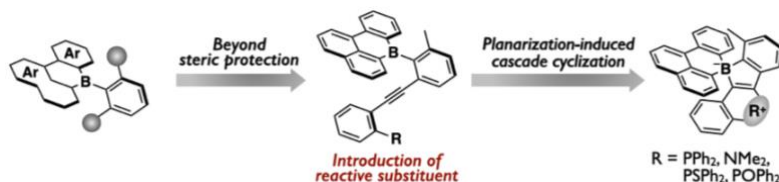
分子内環化反応性アリール基によるホウ素環状 π 電子系の物性変調

(名大院理¹・名大 RCMS²・名大 ITbM³) ○服部 泉¹・坂井 美佳²・山口 茂弘^{1,2,3}
 Properties Change of Boracyclic π -Electron Systems through Intramolecular Cascade Cyclization on B-Aryl Group (¹Graduate School of Science, ²Research Center for Materials Science, ³Institute of Transformative Bio-Molecules, Nagoya University) ○Izumi Hattori,¹ Mika Sakai,² Shigehiro Yamaguchi^{1,2,3}

Triarylboranes are important scaffolds for designing advanced (opto)electronic materials. Connecting of two aryl groups on the boron atom with a sp^2 carbon atom allows the expansion of π -conjugation, leading to sophisticated luminescent properties. In conventional design of boracyclic π -conjugated compounds, a bulky aryl group is generally introduced to the boron atom for kinetic stabilization. In this study, reactive substituents were introduced to endow additional functionality alongside kinetic protection. A series of boracyclic π -conjugated compounds furnishing various (*o*-substituted aryl)ethynyl groups at the *ortho*-position of the aryl group on the boron atom was synthesized, where Ph_2P , $Ph_2P(=O)$, $Ph_2P(=S)$, and Me_2N groups were introduced as nucleophilic *o*-substituents. These compounds underwent intramolecular cascade cyclization to produce the corresponding zwitterionic π -systems.

Keywords : Boron; π -Conjugated Compounds; Zwitterionic π -Electron Systems; Intramolecular Cascade Cyclization

トリアリールボランの2つのアリール基を、 sp^2 炭素を介して連結したホウ素環状 π 共役化合物は、電子受容性と広がった π 共役により、特異な光・電子物性を示す。このような骨格において、ホウ素上の3つ目のアリール基の役割は、多くの場合、かさ高い置換基によるホウ素周辺の数値論的安定化に留まってきた。今回、立体保護を超えた機能として、分子内反応性をもつ置換基を導入することを考えた。2011年に我々は、ジフェニルホスフィノ基とジメシチルボリル基が置換したジフェニルアセチレンにおいて、光照射により分子内カスケード環化反応が進行することを報告している^{1,2}。この分子内環化反応をもとに、ホウ素上のアリール基のオルト位に(*o*-置換アリール)エチニル基をもつ縮環ホウ素 π 電子系を設計し、 Ph_2P 基、 $Ph_2P(=O)$ 基、 $Ph_2P(=S)$ 基、 Me_2N 基をもつ一連の誘導体を合成した。いずれの化合物においても、熱による分子内カスケード環化反応が進行し、双性イオン型ホウ素 π 電子系が生成した。一方で、ホウ素上にジメシチルボリル基を導入した類縁体では、分子内環化反応は進行しなかったことから、ホウ素上のアリール基の平面化によって、求核性の弱い置換基であっても分子内環化反応が進行することが明らかになった。



- 1) A. Fukazawa, H. Yamada, S. Yamaguchi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 5582.
- 2) A. Fukazawa, E. Yamaguchi, E. Ito, H. Yamada, J. Wang, S. Irle, S. Yamaguchi, *Organometallics* **2011**, 30, 3870.