

脱メチル化を経る boranil 誘導体の効率的な合成法の開発

(岡山大自然院¹) ○間片 諒¹・光藤耕一¹・菅 誠治¹

Synthesis of Boranil Derivatives via Demethylative Borylation and Their Physical Properties
(¹Graduate School of Environmental, Life, Natural, Science and Technology, Okayama University) ○Ryo Magata,¹ Koichi Mitsudo¹, Seiji Suga¹

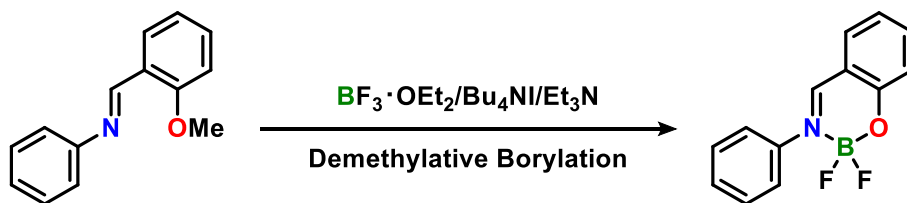
N,N-bidentate difluoroboron derivatives such as BODIPY have excellent luminescence properties, and the synthesis and properties of their derivatives have been extensively studied.¹ Recently, boranil derivatives, analogs of BODIPY, are attracting attention due to their large Stokes shift and excellent luminescence properties in both solution and solid states.² However, previous reports of boranils have been limited to methods using relatively unstable substrates with phenolic hydroxy groups.

In this work, we report the development of an efficient method for the synthesis of boranil derivatives via demethylation and difluoroborylation using methoxy group-substituted substrates which are stable and easy-to-handle. In the presence of Bu₄NI and Et₃N, the treatment of imines bearing a methoxy group with BF₃·OEt₂ afforded boranils in high yield. The reaction efficiency was highly influenced by the amounts of reactants and additives. The details of the reaction and the substrate scope, the basic properties of boranil derivatives will be presented.

Keywords : boranil, *N,O*-bidentate boron derivative, demethylation, fluorescence

BODIPY に代表される *N,N*-二座配位ジフルオロボロン誘導体は優れた蛍光特性を示す分子群であり、盛んに研究されている¹。BODIPY の類縁体である boranil 誘導体も Stokes シフトが大きく、溶液状態と固体状態の双方において優れた蛍光特性を示すため、近年注目を集めている²。しかしながら boranil 誘導体の従来の合成法は、フェノール性の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を用いて、脱メチル化を経るジフルオロボロン化により boranil 誘導体を合成したので報告する。メトキシ基を持つイミンに対して Bu₄NI、Et₃N 存在下、BF₃·OEt₂ を作用させたところ、boranil 誘導体を高収率で与えた。本反応の進行には、反応剤と添加剤の当量を適切に制御することが重要となる。本反応の詳細と得られた boranil 誘導体の基本的な物性について報告する。



¹ Loudet, A.; Burgess, K. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 4891–4932. ² Ren, X.; Zhang F.; Luo, H.; Liao, L.; Song, X.; Chen, W. *Chem. Commun.* **2020**, *56*, 2159–2162.