

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 6 月 13 日現在

機関番号：12701

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2016～2017

課題番号：16K17872

研究課題名(和文)アリールシラン類のC-H活性化を利用した新規含ケイ素共役系縮合環の合成

研究課題名(英文) Synthesis of novel conjugated fused-rings containing silicon by C-H activation of arylsilanes

研究代表者

所 雄一郎 (TOKORO, Yuichiro)

横浜国立大学・大学院工学研究院・助教

研究者番号：80709692

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：ルテニウム触媒と不飽和炭化水素の存在下で、シリル基を有する多環芳香族炭化水素を反応させることにより、C-H切断を伴う分子間環化が起こり、含ケイ素六員環が縮合した多環芳香族炭化水素やシリルアントラセンのV字型環化二量体を得られた。得られた化合物の構造を単結晶X線構造解析により決定した。また光吸収や発光挙動について分光学的手法や密度汎関数法により調査した。含ケイ素六員環の縮合により吸収や発光の長波長シフトが起こった。一方、V字型環化二量体では分子内あるいは分子間のアントラセン間相互作用に由来すると考えられる挙動が見られた。

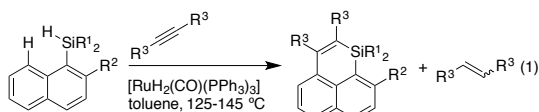
研究成果の概要(英文)：Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) fused by six-membered silicon-containing rings and V-shaped cyclic dimers of silylanthracenes were obtained by reaction through C-H cleavage of silylated PAHs under the presence of a ruthenium catalyst and unsaturated hydrocarbons. The structures of the obtained compounds were determined by single-crystal X-ray analysis. The behavior of light absorption and emission was investigated by spectroscopic analysis and density functional theory calculation. Bathochromic shifts of absorption and emission was observed by fusing the six-membered silicon-containing rings. V-shaped cyclic dimers of silylanthracenes showed the behavior probably derived from intra- and intermolecular interaction of the anthracene moieties.

研究分野：有機合成化学

キーワード：有機ケイ素化合物 芳香族 C-H活性化 ルテニウム 発光 環化反応 ヘテロ環化合物

1. 研究開始当初の背景

含ケイ素五員環を有する共役系分子であるシロールやジベンゾシロール等は、 $\sigma^*-\pi^*$ 相互作用に基づく特異な性質を有している。応用面では、太陽電池材料や凝集誘起型発光材料の基本骨格として利用されている。シロール類合成は有機リチウム試薬を用いる方法が一般的であったが、官能基許容性が低いことや、複数箇所同時の反応が困難という問題を抱えていた。近年では、C-H結合を直接的にアリール化することで以上の問題を克服する研究が行われてきており、多くの分子内反応で達成されている^{1,2}。一方、含ケイ素六員環共役系化合物の中には、対応する炭化水素よりも長波長の光を吸収する等の基礎化学的に興味深い性質を有する化合物が存在する³。しかしながら遷移金属触媒を用いた含ケイ素六員環共役系化合物の直接的合成法は五員環合成と比較して少ない。研究代表者は三級の1-ナフチルシランとアルキンをルテニウム触媒下で反応させることにより、シラフェナレンという六員環が三つ縮合したケイ素化合物を得る手法を開発していた(式1)⁴。この反応ではナフタレンのC-H結合活性化を伴い、C-C結合が形成される点において、ハロゲン等の反応性官能基導入の必要のない簡便な含ケイ素縮合環構築法である。また、分子間環化反応であるため、増炭と環構築が1段階で可能という長所がある。



2. 研究の目的

本研究ではナフタレンより大きな多環芳香族炭化水素のシリル化体を基質としたルテニウム触媒による環化反応の開発を目的としており、得られた化合物の構造や発光特性等についても検討を行った。

3. 研究の方法

(1) 多環芳香族炭化水素部位を有する3級シランを基質とした内部アルキンとの分子間環化反応

カルボニルジヒドリドトリス(トリフェニルホスフィン)ルテニウム(II)を触媒としてアントラセン、ピレン、フェナントレン部位を有する3級シランと、内部アルキンをトルエン中125 °Cで反応させた。分子間環化体の収率を¹H NMRにより算出した後、シリカゲルカラムクロマトグラフィーと再結晶により単離精製を行った。単結晶X線構造解析により分子構造とパッキングを明らかにした。また、シランの環化前後における紫外可視吸収スペクトルや発光スペクトルの比較を行い、DFT計算結果と合わせて考察した。

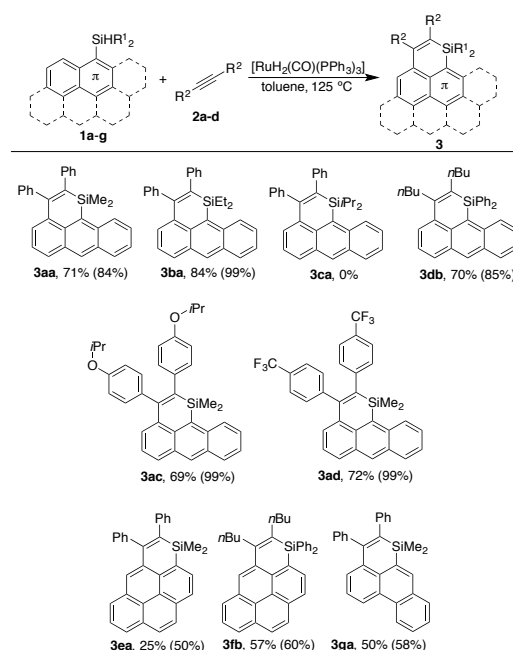
(2) アントリル基を有する2級シランを基質とした環化二量化反応

カルボニルジヒドリドトリス(トリフェニルホスフィン)ルテニウム(II)を触媒としてアントリル基を有する2級シランと、シクロアルケンとを反応させた。環化二量体は沈殿として析出するため、濾過により回収した。単結晶X線構造解析により分子構造とパッキングを明らかにした。また、環化二量体と種々のモデル化合物の紫外可視吸収スペクトルや発光スペクトルの比較を行い、DFT計算結果と合わせて考察した。

4. 研究成果

(1) 多環芳香族炭化水素部位を有する3級シランを基質とした内部アルキンとの分子間環化反応

アントラセンの9位にシリル基を有する基質(1)についてトランまたは5-デンシンの反応を検討したところ、ケイ素上の置換基がメチル(1a)、エチル(1b)、フェニル(1d)のものについてはアントラセンの1位のC-H結合切断を伴い、80%以上のNMR収率、70%以上の単離収率で目的の環化体(3aa, 3ba, 3da)が得られた(Scheme 1)。一方、嵩高いジイソプロピルシリル基を有するアントラセン(1c)では反応が進行しなかった。また、トラン上の4,4'-位に電子供与性のイソプロポキシ基や電子求引性のトリフルオロメチル基を導入しても問題なく環化反応が進行した(3ac, 3ad)。1-シリルピレン(1e, 1f)や9-シリルフェナントレン(1g)についても同様の内部アルキンとの環化反応の進行が確認されたが、9-シリルアントラセンの場合よりも収率が低下した。9-シリルアントラセンは配向基であるシリル基の両側に金属に接近可能なC-H結合を有しているが、1-シリル



Scheme 1. 多環芳香族炭化水素部位を有する3級シランと内部アルキンとの分子間環化反応における基質適用範囲の検討。収率は単離収率。カッコ内は¹H NMRから求めた収率。

ピレンや 9-シリルフェナントレンはシリル基の片側のみ切断可能な C-H 結合を有しているため環化が相対的に遅く、C-H 切断を伴わないアルキンのヒドロシリ化が起こりやすくなるのが原因の一つとして考えられる。

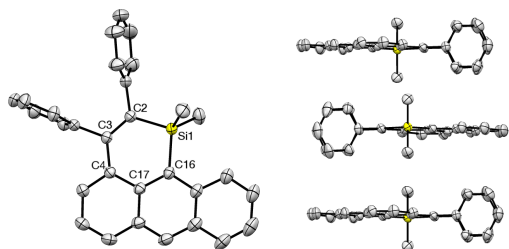


Figure 1. **3aa** の結晶構造 (P-1, R = 0.04, Si1-C2: 1.8529(13) Å, C2-C3: 1.3487(18) Å, C3-C4: 1.4884(18) Å, C2-Si1-C16: 104.09(6)°, C2-C3-C4: 124.54(11)°, C17-C4-C3: 124.55(11)°)。

9-ジメチルシリルアントラセンとトランから合成された環化体 (**3aa**) の単結晶 X 線構造解析から、新しく形成された環には結合交替があり、結合距離は典型的な単結合と二重結合であることが明らかになった (Figure 1)。形成された環は平面性が高く、環内の結合角は sp^2 炭素周りで広がり、 sp^3 ケイ素周りで狭くなる傾向が見られた。パッキングに着目すると、アントラセン環と隣接分子のベンゼン環が垂直に交互に積み重なっており、アントラセン間の π - π スタッキングは観察されなかった。

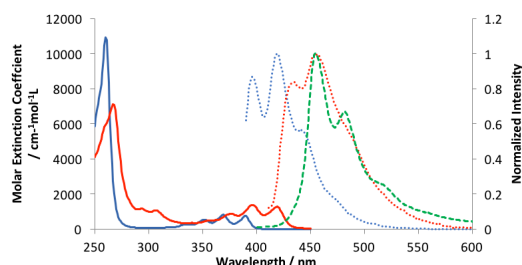


Figure 2. **1a** のクロロホルム溶液 (青), **3aa** のクロロホルム溶液 (赤), **3aa** の固体状態 (緑) の紫外可視吸収 (実線) 及び発光 (点線) スペクトル

環化前後の溶液の紫外可視吸収スペクトルを比較すると、アントラセン、ピレン、フェナントレンの誘導体において環化により吸収のピーク波長がともに 30 nm 程度長波長側にシフトしており、共役の拡張が示唆された (Figure 2)。環化による発光挙動はそれぞれの芳香環で異なっていた。シリルアントラセンは溶液、固体状態ともに環化による 30 nm 程度の長波長シフトが見られ、エキシマー由来のピークは現れなかった。これは結晶のパッキングに見られたように非常に π - π スタッキングを起こしにくいためであると考えられる。シリルピレンでは環化後にエキシマー由来のピークが現れ、特に固体状態の発

光はほぼエキシマーに帰属され、環化により発光量子収率がわずかに増大した。シリルフェナントレンは溶液状態で環化後にほぼ発光を示さなくなったが、固体状態では環化により発光量子収率が 3 倍以上に増大した ($\Phi_F = 0.37$)。

シリルアントラセンとその環化体について TD-DFT 計算を行ったところ、400 nm 付近の吸収は HOMO-LUMO 遷移に帰属された。またそれらの軌道は反応により形成された六員環にも広がっており、吸収の長波長シフトに寄与していることが示唆された (Figure 3)。

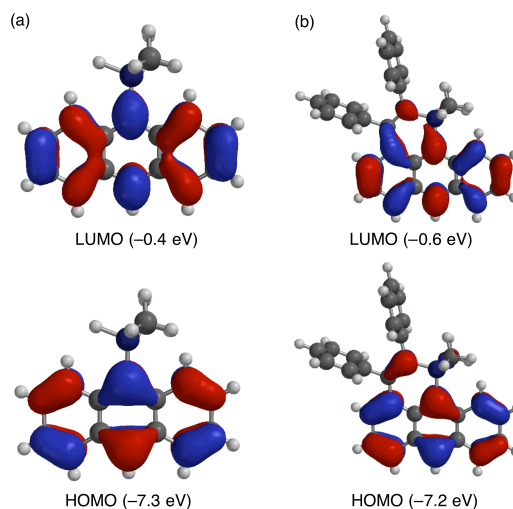
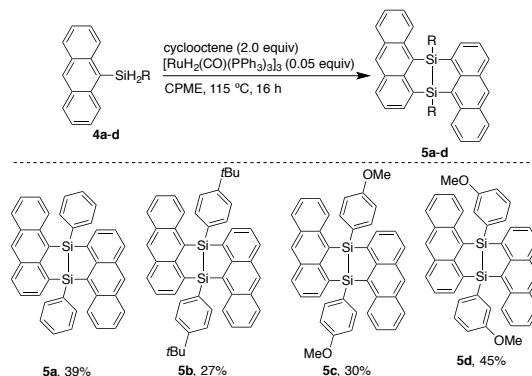


Figure 3. DFT 計算 (ω B97X-D/def2-SVPD// ω B97X-D/def2-SV(P)) から得られた **1a** (a) と **3aa** (b) の HOMO と LUMO。

(2) アントリル基を有する 2 級シランを基質とした環化二量化反応

カルボニルジヒドリドトリス (トリフェニルホスフィン) ルテニウム(II) を触媒とした 9-フェニルシリルアントラセン (**4a**) の環化二量化について反応条件を検討したところ、シクロオクテンを水素アクセプターとして添加することにより目的の二量体 **5a** が中程度の収率で得られた (Scheme 2)。反応溶媒としてはトルエンやシクロペンチルメチルエ



Scheme 2. ルテニウム触媒によるアントリルフェニルシラン類の環化二量化反応。

ーテルを用いることが可能であるが、シクロペンチルメチルエーテルを用いると環化二量体が沈殿として析出しやすく反応溶液を濾過するだけで単離を行うことができた。ケイ素上の置換基としては 4-*tert*-ブチルフェニル基 (**5b**), 4-メトキシフェニル基 (**5c**), 3-メトキシフェニル基 (**5d**), シクロヘキシル基等を導入することに成功した。ベンゼン環のパラ位に電子供与基を有する基質を用いると収率が低下する傾向が見られた。

単結晶 X 線構造解析により環化二量体 **5a** はアントラセンが V 字型に配置された構造を有していることが明らかになった (Figure 4)。Si-Si 間距離は 2.283 Å であり、典型的な単結合距離であった。ケイ素周りの結合角は 120° や 90° に近づいていた。これらの結合距離や結合角の特徴は既報⁵のシリルナフタレンの環化二量体と類似していた。パッキングでは分子間の π - π スタッキングによるアントラセン二量体が CH/ π 相互作用に囲まれて空間的に孤立していた。 π - π スタッキング二量体におけるアントラセンの間面距離は約 3.7Å である一方、分子内のアントラセン間距離は最も近い原子間で 3.13 Å であり、分子間と分子内の両方でアントラセン間相互作用が起こっていることが示唆された。

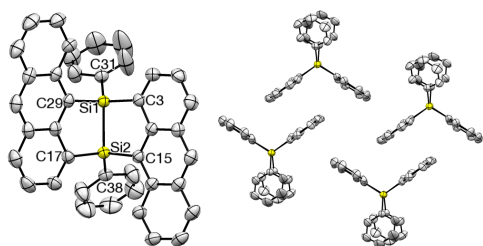
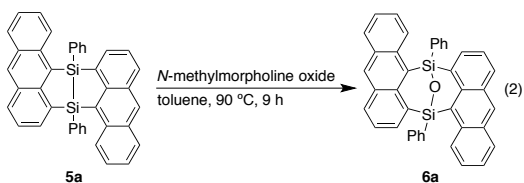


Figure 4. **5a** の結晶構造 (P-1, R = 0.04, Si1-Si2: 2.2825(4) Å, Si2-C3: 1.8788(14) Å, Si1-C31: 1.8653(14) Å, Si2-Si1-C31: 123.76(5)°, C3-Si1-C29: 112.06(6), C3-Si1-C31: 117.16(6)°, C3-Si1-Si2: 93.70(6)°)。

合成したシリルアントラセン環化二量体は空气中で安定であり、重ベンゼン溶液を空気下 80 °C で一晩攪拌しても変化が見られなかった。この空気下での安定性は過去の文献^{5,6}における類似の構造を有するシリルナフタレン環化二量体が空气中で速やかにシロキサンに酸化されるという記述と対照的である。また、窒素雰囲気下ではシリルアントラセン環化二量体の 5%重量減少温度が 400 °C 以上であり、高い耐熱性を有することも明らかになった。一方で、4-メチルモルホリン N-オキシドのような酸化剤によりほぼ定量的に環化二量体のジシラン **5a** をシロキサン **6a**



に変換することができた (式 2)。

溶液中での紫外可視吸収スペクトルについて 9-フェニルアントラセンの環化二量体 **5a** と 9-ジメチルシリルアントラセン (ADMS) やビス (9-アントリル) ジメチルシラン (BADMS) の比較を行った (Figure 5)。BADMS は ADMS よりも 5 nm だけ超波長側に吸収を示したが、**5a** はさらに 17 nm 長波長側に吸収ピークを示した。**5a** の吸収ピークにはショルダーが付随しており、アントラセン部位の遷移双極子が分子内で相互作用し、Davydov 分裂が起こっていることが示唆された。環化二量体を酸化してシロキサン **6a** とすることにより吸収ピークは 3 nm ほど短波長側にシフトした。溶液の発光スペクトルは吸収スペクトルと同様の傾向を示した。**5a** の発光量子収率は ADMS や BADMS の値よりも低下した。一方で **6a** では発光量子収率が 60% まで向上した。よって、ケイ素-ケイ素結合が発光量子収率の低下に何らかの影響を及ぼしていることが示唆された。また、ケイ素上に異なる置換基を有する環化二量体について比較を行ったところ、400 nm 付近での吸収や発光スペクトルの形状やピークはほとんど変化せず、それらの吸収及び発光帯はアントラセン部位に起因するものと考えられる。しかしながら、パラ位にメトキシ基や *tert*-ブチル基が導入されたフェニル基をケイ素上に有する環化二量体では発光量子収率が低下した。固体状態では **5a** と **6a** において大きな長波長シフトとブロードニングが観測された (Figure 6)。この長波長側での発光は V 字型分子とすることで空間的に孤立しやすくなったエキシマーに由来すると考えられる。環化二量体とその酸化体の固体状態での発光量子収率には溶液中ほどの差異が見ら

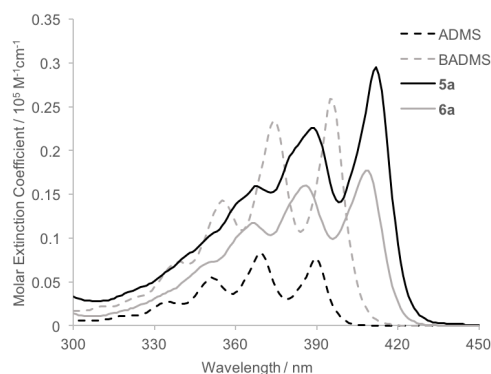


Figure 5. ADMS, BADMS, **5a**, **6a** のクロロホルム溶液の紫外可視吸収スペクトル。

れなかった。

9-フェニルアントラセンの環化二量体とビス (9-アントリル) ジメチルシランについて ω B97X-D/def2-SV(P) で構造最適化を行い、TD- ω B97X-D/def2-SVPD で吸収波長の計算を行った。両者とも二つのアントラセン部位に非局在化した HOMO-1 あるいは HOMO から LUMO あるいは LUMO+1 への遷移が起こり、その吸収波長はほぼ同じ値 (345 nm と 344

nm) となった。実際の吸収は環化二量体の方が 17 nm 長波長側であることから、単結合周りの回転を抑制することによりアントラセン間の強い分子内相互作用が生じていると考えられる。

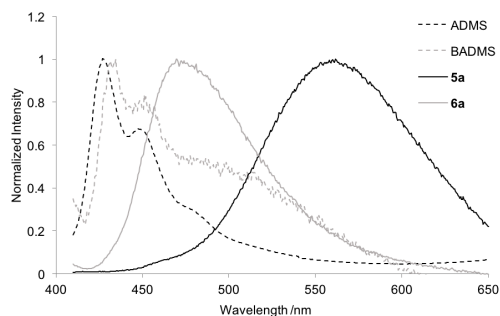


Figure 6. ADMS, BADMS, 5a, 6a の固体状態の発光スペクトル。

<引用文献>

- ①M. Shimizu, K. Hiyama. et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 9760.
- ②Y. Kuninobu, K. Takai, et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 14324.
- ③N. Tokitoh, et al., *Organometallics* **2002**, *21*, 256.
- ④Y. Tokoro, S.-i. Fukuzawa, et al., *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 13229.
- ⑤E. A. Chernyshev, et al., *J. Struct. Chem.* **1975**, *16*, 144.
- ⑥F. Bickelhaupt, et al., *J. Organomet. Chem.* **1994**, *484*, 137.

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 1 件)

- ①Yuichiro Tokoro, Toshiyuki Oyama, “Synthesis and Characterization of (Di)Benzosilaphenalenenes” (査読有) *Chemistry Letters* p. 130-133 (2018)

[学会発表] (計 3 件)

- ①所雄一郎, 大塚信彦, 福澤信一, 大山俊幸
「Synthesis of Disilabicyclooctadienyl-Bridged Acene Dimers」
日本化学会第 98 春季年会 (2018 年)
- ②所雄一郎, 大塚信彦, 福澤信一, 大山俊幸
「ルテニウム触媒によるヒドロシリルアレーンの C-H 活性化を利用した含ケイ素縮合環ブロックの構築」
第 66 回高分子討論会 (2017 年)
- ③大塚信彦, 所雄一郎, 福澤信一
「ルテニウム触媒を用いた内部アルキンと第 2 級ジアリールシランの C-H 結合活性化反応を伴う分子間環化反応」
日本化学会第 97 春季年会 (2017 年)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

所 雄一郎 (TOKORO, Yuichiro)

横浜国立大学・大学院工学研究院・助教

研究者番号：80709692