

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 3 日現在

機関番号：32675

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25410045

研究課題名(和文)ジベンゾシラボリンを基盤とする新規典型元素パイ電子系の構築

研究課題名(英文)Construction of Novel Element-Pi Electron System Based on Dibenzosilaborins

研究代表者

河内 敦(KAWACHI, Atsushi)

法政大学・生命科学部・教授

研究者番号：70260619

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,000,000円

研究成果の概要(和文)：2つのベンゼン環をケイ素原子とホウ素原子とで架橋したジベンゾシラボリンを合成した。新規パイ電子系であるジベンゾシラボリンの分子構造および電子構造を明らかにした。X線結晶構造解析の結果、ジベンゾシラボリンは平面構造をとっていることがわかった。また、DFT計算によれば、ジベンゾシラボリンにおいては、ベンゼン環上のp軌道とホウ素原子上の空のp軌道およびケイ素原子上の\*軌道とが相互作用することで、LUMOが低下していることが明らかとなった。

研究成果の概要(英文)：Novel Dibenzosilaborins, in which the two benzene rings are bridged by a silicon atom and a boron atom, have been synthesized. The molecular structure and electronic structure of the dibenzosilaborins were investigated. X-ray crystallographic analysis of the compounds revealed that the geometries of the dibenzosilaborins are almost planar. DFT calculations revealed that the p orbitals on the benzene rings, the vacant p orbital on the boron atom, and the \* orbital on the silicon atom are interacted with each other, which lowers the energy level of LUMO.

研究分野：有機典型元素化学

キーワード：シラン ボラン シラボリン 電子系 環化反応

## 1. 研究開始当初の背景

典型元素をパイ共役系炭素骨格に組み込んだ典型元素パイ電子系分子は、特異な電子構造を有することが知られている。すなわち、典型元素の原子軌道と炭素骨格の軌道との相互作用により、HOMO-LUMO エネルギーギャップが減少する。窒素原子やリン原子は HOMO のエネルギーレベルを上昇させる。一方、ホウ素原子やケイ素原子は LUMO エネルギーレベルを低下させる。このような観点から、芳香環に典型元素を組み込んだ化合物について、電子構造に関する理論的研究から EL 発光素子への応用研究にいたるまで、数多くの研究がおこなわれてきた。最近、電子欠損のホウ素原子と電子過剰の窒素原子またはリン原子をアントラセン骨格の中心六員環に組み込んだジベンゾヘテロポリンが川島ら(東京大)によって合成された。ジベンゾヘテロポリンでは、窒素原子またはリン原子の非共有電子対からホウ素原子の空の p 軌道への分子内電荷移動が起こり、これによって生成する励起錯体に由来する蛍光発光が観測される。このため有機電子材料としての可能性が期待されている。

本研究代表者は、ケイ素原子とホウ素原子を *o*-フェニレン骨格で連結した *o*-(シリル)(ボリル)ベンゼンの合成・構造・反応性について研究をおこなってきた。最近、*o*-(ヒドロフェニルシリル)(ジメチルボリル)ベンゼンをトルエン中で加熱すると、水素原子とメチル基との交換反応により系中でヒドロポランが生成し、続いて分子内芳香族 C-H ボリル化(B-H/C-H 脱水素化)が進行することで、ジベンゾシラボリンが生成することを見出した。ジベンゾシラボリンは過去に合成例が無く、本化合物が初めての合成例となった。さらにフッ素置換体および塩素置換体へと変換することに成功した。さらに紫外-可視吸収スペクトルおよび DFT 計算により、 $\sigma^*(\text{Si-X})$  軌道(X = F, Cl)とベンゼン環の  $\pi^*$  軌道との間に  $\sigma^*-\pi^*$  共役が発現し、この共役により LUMO のエネルギーレベルが低下していることを明らかにした。また、蛍光スペクトル測定によりジベンゾシラボリンが蛍光を示すことを確認した。

## 2. 研究の目的

本研究課題「ジベンゾシラボリンを基盤とする新規典型元素パイ電子系の構築」では、ジベンゾシラボリンを基盤骨格として、これを構造的に修飾することで、新規な典型元素パイ電子系の構築および構造-物性相関の解明をおこなう。具体的な検討項目としては、以下の 5 項目である。

- (1) 立体混雑を緩和したジベンゾシラボリンの合成
- (2) ヘテロ原子置換ジベンゾシラボリン化合物群の合成
- (3) ヘテロ原子置換ジベンゾシラボリンの構造-物性相関の解明
- (4) ホウ素部位のアニオン受容体としての機

## 能評価

(5) 拡張系ジベンゾシラボリンの合成と物性評価

## 3. 研究の方法

- (1) 立体混雑を緩和したジベンゾシラボリンを二つの合成経路により合成する。
- (2) ハロゲン置換ジベンゾシラボリンとヘテロ原子求核剤との反応により、ヘテロ原子置換ジベンゾシラボリン化合物群を合成する。また、還元反応による、新規な 6 電子系化合物の合成をおこなう。
- (3) ヘテロ原子置換ジベンゾシラボリンの結晶構造解析、紫外-可視吸収スペクトル測定、蛍光スペクトル測定を基に、構造-光物性相関を解明する。
- (4) ジベンゾシラボリンとフッ化物イオン、シアン化物イオンとの錯形成をおこない、アニオン受容体としての性能を評価する。
- (5) 拡張系ジベンゾシラボリンの合成と物性評価をおこなう。

## 4. 研究成果

- (1) ケイ素原子上の立体的嵩高さを軽減するために、メチル基のかわりにフェニル基を有するジベンゾシラボリンの合成をおこなった。その結果、ケイ素原子上にフェニル基およびフッ素、塩素、アリールチオ基、エチニル基を有するジベンゾシラボリンを合成することに成功した。合成したケイ素官能性ジベンゾシラボリンの紫外可視吸収スペクトルは、300 nm 付近に強い吸収が、340 nm 付近に弱い吸収が観測された。TD-DFT 計算により、強い吸収は、ジヒドロアントラセン骨格のベンゼン環の軌道から、ホウ素の空の軌道とフェニレンの軌道からなる LUMO への遷移と帰属された。弱い吸収はケイ素原子上の、メチル基のベンゼン環の軌道から LUMO への遷移と帰属できた。蛍光スペクトルは、いずれの化合物も 430 nm 付近で観測され、量子収率は 0.10 であった。
- (2) ジベンゾシラボリンの類縁体であるジシラジヒドロアントラセン化合物の合成と構造解析をおこなった。1,4-ジプロモ-2,5-ビス(フルオロシリル)ベンゼンを低温下で 1 当量の *tert*-ブチルリチウムと反応させることで、対応するアリルリチウムを発生させ、これを昇温することで二量化をおこなった。得られた二量体は末端ケイ素原子上に官能基(フッ素原子)を有する。X 線結晶構造解析の結果、分子は平面構造をとることがわかった。
- (3) *o*-(デューテリオジメチルシリル)(ジメチルボリル)ベンゼンを水素ガス雰囲気下、トルエン中で加熱したところ、ケイ素原子上の重水素が水素に交換された化合物が生成した。この D-H 交換反応は、ホウ素原子による Si-D 結合活性化によるケイ素上の重水素とホウ素上のメチル基との置換基交換、生成するデューテリオポラン中間体による水素分子の活性化、生成する水素置換体における水素-メチル交換によるものである。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 3件)

(1)Tatsuya Hirofuji, Toshiaki Ikeda, Takeharu Haino, Yohsuke Yamamoto, Atsushi Kawachi, "Synthesis of Pentacene-type Silaborin via Double Dehydrogenative Cyclization of 1,4-Diboryl-2,5-disilylbenzene", *Chem. Eur. J.* **2016**, in press. DOI: 10.1002/chem.201600785 (査読有り)

(2)Atsushi Kawachi, Hiroshi Morisaki, Tatsuya Hirofuji, Yohsuke Yamamoto, "Synthesis of Silicon-Functionalized Dibenzosilaborins by Intramolecular B-H/C-H Dehydrogenative Cyclization and Their Tunable Photophysical and Chemical Properties by Silyl Groups", *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 13294-13298. DOI: 10.1002/chem.201301330 (査読有り)

(3)Atsushi Kawachi, Takuya Teranishi, Takuma Deguchi, Yohsuke Yamamoto, "Counter-Cation Effect on Reactivity of *o*-(Fluorodimethylsilyl)phenyl Anion", *Heteroatom Chem.* **2013**, *24*, *1*, 53-57. DOI: 10.1002/hc.21062 (査読有り)

〔学会発表〕(計 11件)

(1)Kawachi, Atsushi; Shinbo, Fumitaka; Abe Keisuke, Hydrogen Molecule Activation by *o*-(Hydrosilyl)(boryl)benzene: Observation of H-D Exchange Reaction, 日本化学会第 96 春季年会, 2016 年 3 月 24-27 日, 同志社大学(京都府京田辺市).

(2)清水智美, 河内敦, ケイ素官能性 2,2'-(シリル)(ボリル)ビフェニルの合成検討, 日本化学会第 96 春季年会 2016 年 3 月 24-27 日, 同志社大学(京都府京田辺市).

(3)中本敦, 河内敦, 山本陽介, 含ケイ素ラダー型ポリマーの合成を指向した官能性ケイ素置換ジリチオアレーン類の開発, 第 41 回有機典型元素化学討論会, 2014 年 11 月 27-29 日, 宇部市文化会館(山口県宇部市).

(4)木村沙希, 河内敦, 山本陽介, ホウ素原子によるケイ素-水素結合の分子内活性化: 反応性における連結部位の効果, 第 41 回有機典型元素化学討論会 2014 年 11 月 27-29 日, 宇部市文化会館(山口県宇部市).

(5)河内敦, 分子内ホウ素原子によるケイ素-水素結合の活性化, 第 18 回ケイ素化学協会シンポジウム, 2014 年 10 月 17-18 日, ホテルラフォーレ那須(栃木県那須郡那須町).

(6)Atsushi Kawachi, Atsushi Nakamoto, Yohsuke Yamamoto, "Development of Monolithio- and Dilithioarenes Bearing Functionalized Silyl Groups Directed toward Synthesis of Silicon-containing Ladder Polymers", The 10th International Symposium on Carbanion Chemistry, September 23-26, 2014, Kyoto, Japan.

(7) Atsushi Kawachi, Junpei Shimada, Yohsuke Yamamoto, "Synthesis and Fluoride Ion Affinity of B/SiF<sub>2</sub> Bidentate Lewis Acids", 17th International Symposium on Silicon Chemistry, August 3-8, 2014, Berlin, Germany.

(8)木村沙希, 河内敦, 山本陽介, ホウ素原子によるケイ素-水素結合の分子内活性化: ジアリアルボリルメチル基を有するヒドロシランの合成と反応, 日本化学会第 94 春季年会, 2014 年 3 月 27-30 日, 名古屋大学(愛知県名古屋市).

(9)廣藤龍哉, 河内敦, 山本陽介, 脱水素環化反応によるラダー型シラボリンの合成と構造, 日本化学会第 94 春季年会, 2014 年 3 月 27-30 日, 名古屋大学(愛知県名古屋市).

(10)廣藤龍哉, 森崎宏, 河内敦・山本陽介, 第 40 回有機典型元素化学討論会, ケイ素官能性ジベンゾシラボリンの合成, 構造および光物性, 2013 年 12 月 5-7 日, 近畿大学(大阪府東大阪市).

(11)中本敦, 河内敦, 山本陽介, 含ケイ素ラダー型ポリマーの合成を指向した官能性ケイ素置換ジリチオアレーン類の開発, 第 60 回有機金属化学討論会 2013 年 9 月 12-14 日, 学習院大学(東京都豊島区).

〔図書〕(計 4件)

(1)赤染元浩, 河内敦, 松本祥治, 三野孝, 「スパイラル有機化学」(176 pages), 筑波出版(2016年).

(2)Atsushi Kawachi, Silylamines, A chapter for *Science of Synthesis*, Vol. 4 (pp.151-168): Compounds of Group 15 (As, Sb, Bi) and Silicon Compounds (Vol. Ed.: M. Oestreich) (498 pages), 4.4.21.13 Product Subclass 4: Silicon Compounds, Gerg Thieme Verlag, Stuttgart, Germany, 2013.

(3)河内敦, 「第 7 章 シリルアニオン」, pp. 105-122, 「有機ケイ素化学」(444 pages), 吉良満夫, 玉尾皓平編, 化学同人(2013年).

(4)河内敦, 玉尾皓平, 「第 15 章 求核置換反応」, pp. 243-256, 「有機ケイ素化学」(444 pages), 吉良満夫, 玉尾皓平編, 化学同人(2013年).

〔産業財産権〕

出願状況(計 0件)

名称:  
発明者:  
権利者:  
種類:  
番号:  
出願年月日:  
国内外の別:

取得状況(計 0件)

名称:  
発明者:

権利者：  
種類：  
番号：  
取得年月日：  
国内外の別：

〔その他〕  
ホームページ等

#### 6. 研究組織

##### (1) 研究代表者

河内 敦 (KAWACHI, Atsushi)

法政大学・生命科学部・教授

研究者番号：70260619

##### (2) 研究分担者

該当無し ( )

研究者番号：

##### (3) 連携研究者

該当無し ( )

研究者番号：