

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 15 日現在

機関番号：32641

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2013～2014

課題番号：25810029

研究課題名(和文) ボラベンゼンとルイス塩基の錯形成を鍵とするパイ共役系骨格の構築および物性の解明

研究課題名(英文) Synthesis and Properties of pi-Conjugated Compounds Based on Borabenzene-Lewis Base Adducts

研究代表者

鈴木 克規 (Suzuki, Katsunori)

中央大学・理工学部・助教

研究者番号：60455350

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：ホウ素-窒素結合を含む共役系の簡便な合成法の開発を目指し、ボラベンゼンと含窒素芳香族共役系のルイス酸-塩基相互作用による共役系の連結について研究を行った。この合成研究過程で1,5-ビスシリル-1,4-ペンタジンのDIBAL-Hとジブチルスズジクロリドを用いた環化反応を発見し、この反応を利用することでアニオン性アルミナベンゼンの合成に初めて成功した。この構造が6パイ芳香族の寄与に加えて、ペンタジエニルアニオン型に電荷が局在化した構造の寄与があることを明らかにした。さらにアニオン性アルミナベンゼンが配位したジルコニウム錯体の合成を行った。

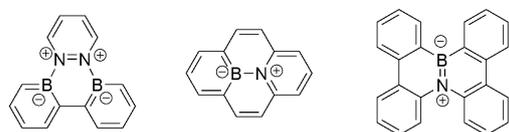
研究成果の概要(英文)：We have investigated the synthetic approach to the conjugated systems by using the Lewis acid-base interaction between borabenzene and pyridine derivatives. In this studies, we also found the novel cyclization reaction of 1,5-bis(silyl)-1,4-diyne with DIBAL-H and dibutyltin dichloride. Using this cyclization, an anionic aluminabenzene was synthesized for the first time. The unique aromatic character described by the resonance structure between aromatic and ambiphilic contributions have been revealed by experimental and theoretical studies. In addition, the first aluminabenzene zirconium complexes were also synthesized and characterized.

研究分野：有機典型元素化学

キーワード：有機ホウ素 共役系 ルイス酸 ルイス塩基 有機アルミニウム 芳香族 ジルコニウム錯体

1. 研究開始当初の背景

パイ共役系分子はその共役系骨格に由来する電子物性から有機発光材料や有機トランジスタ材料などへの応用が期待されており、活発に研究が行われている。共役系の拡張した分子はバンドギャップの減少に伴い、可視領域吸収帯の拡張や発光特性、半導体特性の向上など有機エレクトロニクス材料として優れた物性を有する。その反面、複雑で多段階の合成反応が必要となり、低収率化や高コスト化が避けられない。共役系化合物の簡便で高効率な合成法の開発は、今後の有機エレクトロニクス材料の飛躍的な発展に向けて重要な課題である。近年になり共役系骨格にホウ素-窒素結合を含む共役系がその元素に由来する特異な物性を示すことが報告された(*J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 10885. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 4940. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 18614. など)(図1)。これらの化合物は炭素-炭素結合の代わりに分子中に B-N 結合を有し、ホウ素含有芳香環に局在化した HOMO と窒素含有芳香環に局在化した LUMO を持つ。この特異な共役系に由来して炭素共役系とは異なる優れた発光特性や固体中でのパッキング構造をとり、トランジスタ特性などをもつことが報告されている。また一般的に B-N 結合は湿気に不安定であるが、共役系骨格に組み込まれた B-N 結合は空気中で安定であり、これらの骨格を効果的に用いることで新しい有機材料の設計へとつながると期待されている。



発光材料や有機トランジスタ等の材料への応用が期待
一般的なB-N結合に比べて安定

図1 研究開始当初に報告されていた B-N 結合を含む多環式芳香族化合物の例

一方で申請者は、ホウ素を含む環状共役骨格ボラベンゼンを含む 13 族元素含有ベンゼンに着目して研究を行ってきた。ボラベンゼンはベンゼンの C-H 部位がホウ素に置き換わった化合物であり芳香族である。この化合物の特徴として通常のホウ素原子が空の p 軌道を持つのに対して、ボラベンゼンは空の sp² 軌道を持つことがあげられる(総説 *Adv. Organomet. Chem.* **2001**, *47*, 101.)。この空の sp² 軌道は反応性が高く、容易に様々なルイス塩基と錯形成を起こす。これまでに様々なボラベンゼン-ルイス塩基錯体が知られているが、申請者はボラベンゼンにルイス塩基としてピリジンが配位した錯体に注目した。この錯体はピリジン環とボラベンゼン環が B-N 配位結合により連結し、ビフェニルと等電子構造を持つ(図2)。このボラベンゼンとピリジンの錯形成は共役系骨格の連結法と考えることができる。この錯形成において

既知の様々な含窒素芳香族化合物を用いることで、ボラベンゼンの配位結合を利用した共役系の連結が可能であると期待される。

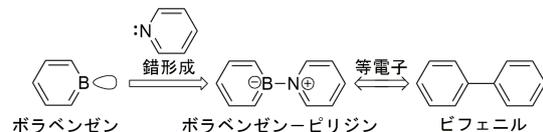


図2 ボラベンゼン-ピリジン錯体

2. 研究の目的

ボラベンゼンとピリジン系化合物の錯形成において既知の様々な含窒素芳香族化合物を用いることで、ボラベンゼンの配位結合により共役系の連結が可能になる。そこで本研究では、錯形成と続く酸化的環化反応による B-N 結合を有する平面パイ系の合成を検討することとした。この反応が確立されれば、ホウ素と窒素を含む共役系の簡便な合成が可能になると期待される。またこの合成法では芳香族骨格の B-N 結合の数と位置を用いる含窒素芳香族化合物の構造により制御することができる。これらの利点を活用し B-N 結合を有する共役系の簡便で選択的な合成法の開発と得られた共役系骨格の基礎的な物性評価を目的として研究を行った。これらの基礎的知見の積み重ねから新しい有機材料の分子設計指針を開拓するのが本研究の目標である。

3. 研究の方法

本研究の合成計画を図3に示す。ボラベンゼン前駆体としてこれまでに報告されているシリル置換ボラシクロヘキサジエンを原料とし、フェニルピリジンと錯形成を行い、ホウ素窒素含有共役系を合成する。その後、酸化的付加反応により平面化する計画である。

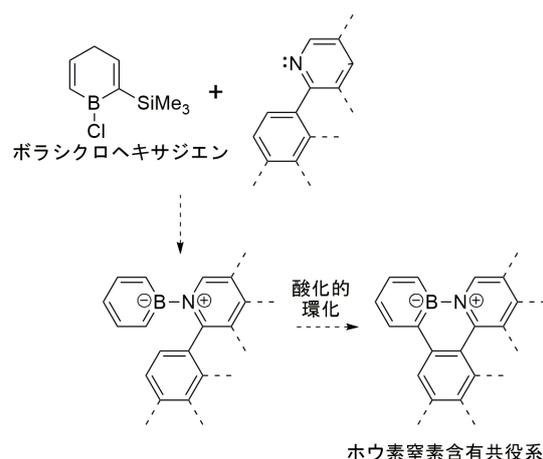


図3 ボラベンゼンの錯形成を利用した共役系の連結反応および平面化

4. 研究成果

まず既知のボラベンゼン前駆体とピリジン系化合物の錯形成によるオルトターフェニル型共役系の合成に取り組んだ。その成果として 2-フェニルピリジン-ボラベンゼン

錯体を合成、単離することに成功した (図 4)。この酸化的環化反応を用いることでトリフェニル型の共役系が構築できると期待される。そこで酸化剤として **DDQ** 等のキノン系化合物を用いて環化反応の検討を行った。しかし、目的の酸化反応が進行しなかったため、光反応による環化等についても種々検討を行っている。また環化反応を促進する目的で置換基としてフッ素等を有する類縁体の合成およびその環化についてもあわせて研究を行っている。

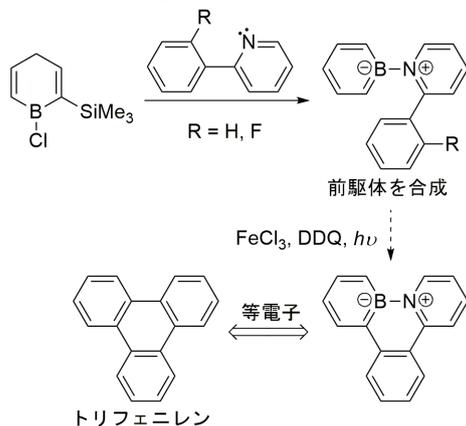


図 4 ボラベンゼンの錯形成

上記の検討ではボラベンゼン前駆体として報告されているシリル置換ボラシクロヘキサジエンを用いた。この前駆体の合成法を新規に開発する目的でボラベンゼンの合成反応について研究を行った。その研究過程で **1,5-ビスシリル 1,4-ペンタジイン**のジイソブチルアルミニウムヒドライド (**DIBAL-H**)とジブチルスズジクロリドの反応によるアルミナシクロヘキサジエンの形成反応を発見した (図 5)。



図 5 アルミナシクロヘキサジエン形成反応

この反応により、得られるビスシリルアルミナシクロヘキサジエンは反応性の高いアルミニウム-炭素結合を有し、ボラベンゼン等をはじめ種々のヘテラベンゼンの有用な前駆体となり得る。そこでこのアルミナシクロヘキサジエンを用いた新規ヘテラベンゼンの合成について研究を行った。まずこのアルミナシクロヘキサジエンに対して塩基としてピリジンを反応させ、アルミニウム上にピリジンが配位した錯体を合成した (図 6)。次いでこのピリジン錯体に対して **MesLi** (**Mes = 2,4,6-trimethylphenyl** 基) を作用させたところ、アルミニウム上の置換と 4 位水素の引き抜きが進行し、アニオン性アルミナベンゼンが得られることがわかった。このアニオン性アルミナベンゼンはアルミニウムを

含むベンゼン環として初めての例であり、その構造や芳香族性にはきわめて興味もたれる。

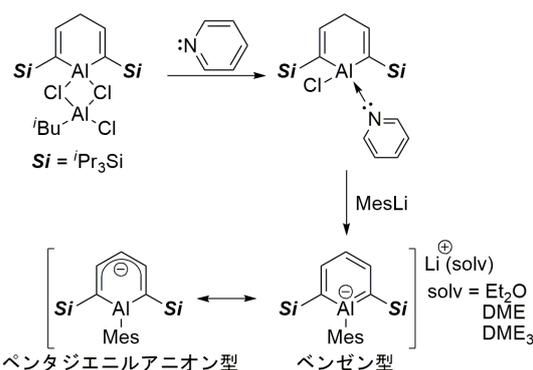


図 6 アニオン性アルミナベンゼンの合成 (**Mes = 2,4,6-trimethylphenyl**)

この構造について明らかにするため、アルミナベンゼンの単結晶 X 線構造解析を検討した。種々の溶媒系において再結晶による単結晶の作成を試みた結果、**1,2-dimethoxyethane (DME)**を配位溶媒として含む単結晶が得られ、その構造を単結晶構造解析により明らかにすることに成功した。対カチオンとして **Li(DME)3**を持つアルミナベンゼンの構造を図 7 に示す。この構造解析からアルミナベンゼンは平面であることがわかった。六員環のアルミニウム-炭素、炭素-炭素結合長はそれぞれ対応する単結合と比べて短縮しており、不飽和性を有する。またこれらの結合において結合交替は観測されなかった。これらの構造的な特徴は、芳香族化合物の特徴と一致しており、アルミナベンゼンの芳香族性を支持している。

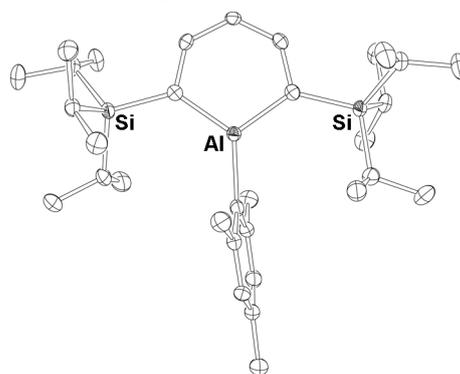


図 7 アニオン性アルミナベンゼンの構造

この構造についてより知見を深めるべく、理論計算を用いて考察を行った。**B3LYP/6-31G(d)**レベルで構造最適化を行ったところ、平面で不飽和性を有するアルミナベンゼン構造が再現された。これは X 線結晶構造解析で実験的に観測された構造とよく一致している。この六員環の結合次数について **Wiberg Bond Index (WBI)**により解析を行った。得られた炭素-炭素結合次数は **1.38-1.48** とベンゼンの理想的な **1.5** 重結合に近い値である。アルミニウム-炭素結合の結合次数は **0.72** と見積もられたが、この値は

アルミニウム-炭素単結合の結合次数が約0.5であることを踏まえると約1.4倍であり、不飽和結合性を持つと示唆される。これらの結果はアルミナベンゼンの芳香族性を支持する結果である。一方でアルミナベンゼンの電荷について計算を行ったところ、アルミニウム中心がカチオン性であり、アニオン電荷が炭素部位に偏っていることが示唆された。これはアニオン性アルミナベンゼンにペンタジエニルアニオン型構造の寄与があることを示唆している。

この共鳴構造について知見を得るべく、反応性について研究を行った。アルミナベンゼンと強いルイス塩基である4-ジメチルアミノピリジン (DMAP)との反応からアルミニウム上に DMAP が配位した錯体が得られることがわかった。これはアルミナベンゼンのアルミニウム中心がルイス酸性を有することを示している。さらにこの錯体に対して求電子剤であるヨウ化メチルを作用させたところ、4-位がメチル化されることがわかった。これらの反応性はペンタジエニルアニオン型構造の寄与を反映していると考えられる。

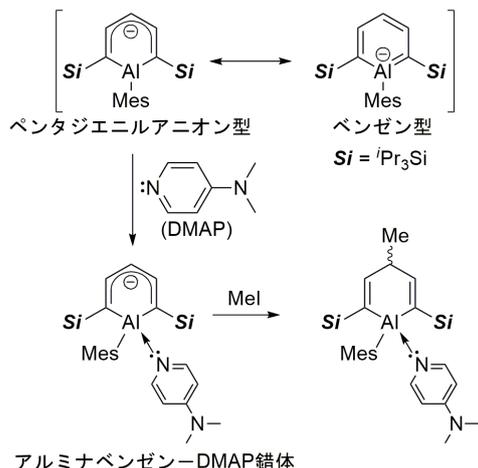


図 8 アニオン性アルミナベンゼンの反応

次に合成したアルミナベンゼンの応用について種々検討を行った結果、アルミナベンゼンが遷移金属錯体の特異な配位子となることを見出した。アルミナベンゼンと三塩化シクロペンタジエニルジルコニウム (CpZrCl_3)との反応を検討したところ、アルミナベンゼンと Cp が配位したジルコニウム錯体が得られた (図 10)。この反応を三塩化ペンタメチルシクロペンタジエニルジルコニウム錯体 (Cp^*ZrCl_3)で行っても同様の錯体が得られる。また四塩化ジルコニウム (ZrCl_4)との反応からはアルミナベンゼン二分子が配位した錯体が得られることが明らかになった。

アルミナベンゼンを配位子とする CpZrCl_2 錯体について結晶構造解析により得られた構造を図 10 に示す。この構造解析からアルミナベンゼン配位子のアルミニウムがジルコニウム上の塩素原子と相互作用していることが明らかになった。このことよりアルミ

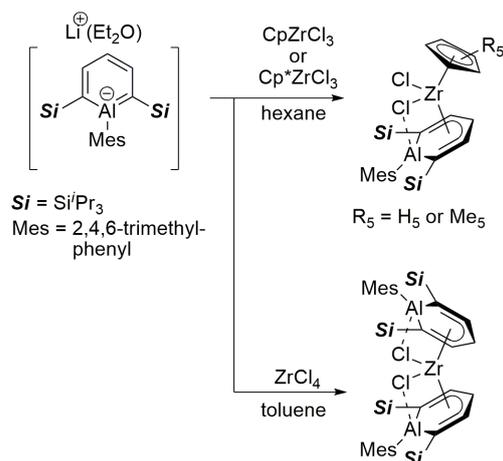


図 9 アルミナベンゼン-ジルコニウム錯体の合成

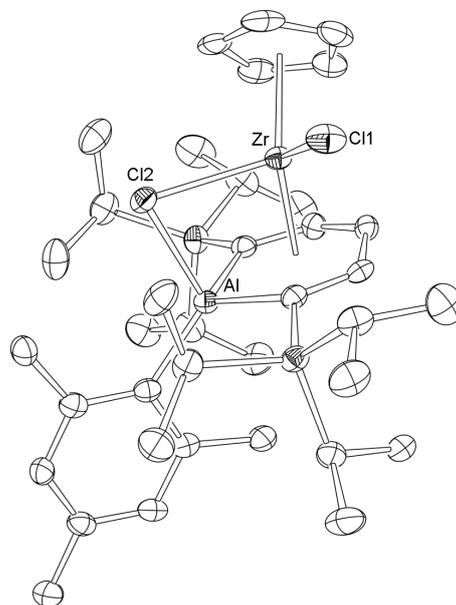


図 10 アルミナベンゼン-ジルコニウム錯体の構造

ナベンゼン配位子は η^5 -ペンタジエニル型配位子としてジルコニウムに配位していると考えられる。同様の構造的な特徴は、他のアルミナベンゼン錯体でも確認され、アルミナベンゼン配位子が金属に配位し、またアルミニウム中心がルイス酸としてふるまうことが明らかになった。このアルミニウムと塩素の相互作用は溶液中での温度可変 NMR スペクトルによっても確認できる。このことからアルミニウムとジルコニウム上の塩素との相互作用は溶液中でも存在できるほど強いと考えられる。さらにこれらのアルミナベンゼン-ジルコニウム錯体の特徴として、可視領域に吸収を持つことが挙げられる。シクロペンタジエニル配位子を持つジルコニウム錯体は一般的に可視領域に強い吸収を持たない。しかし、これらのジルコニウム錯体は赤から紫色を示し、顕著に長波長シフトした吸収を持つことがわかった。これらの吸収は理論計算からアルミナベンゼンに由来する HOMO からジルコニウムに局在化した

LUMO への LMCT 遷移であることが示唆された。またアルミニウムと塩素の相互作用により、塩素からジルコニウムへの $\pi\pi$ - $d\pi$ 相互作用が減少することでジルコニウムに局在化した LUMO が顕著に安定化されることも理論計算により支持された。このジルコニウム上の LUMO の変化が、この長波長シフトした吸収の由来であると考えられる。

本研究では、13 族元素含有ベンゼンに着目し、その反応性を利用した共役系化合物の合成を検討した。その過程で新規な 13 族元素含有ベンゼンの合成法を発見し、アニオン性アルミナベンゼンの合成および単離に成功した。この成果はアルミニウムを含むベンゼンの合成例として初めての例であるばかりでなく、高周期 13 族元素含有ベンゼンの初めての単離、構造解析例となる。ここで合成中間体として用いたアルミナシクロヘキサジエンは反応性の高いアルミニウム-炭素結合を有している。従ってこの反応性を研究することで他の高周期典型元素を含むヘテロベンゼンの合成が可能になると考えられる。また合成したアルミナベンゼンの応用について研究を行い、アルミナベンゼンを配位子とした遷移金属錯体の合成にも初めて成功した。その構造解析から錯体上でアルミニウム原子はルイス酸性を持つことを明らかにした。このルイス酸性を利用することで金属中心とルイス酸中心を利用した新しい触媒設計が可能になると期待される。

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 4 件)

- ① Nakamura, T.; Suzuki, K.; Yamashita, M. Aluminabenzene-Zirconium Complexes: Intramolecular Coordination of Chloride to Aluminum, *Organometallics* **2015**, *34*, 813-816. 査読有 DOI: 10.1021/acs.organomet.5b00073
 - ② Onuma, K.; Suzuki, K.; Yamashita, M. Rhombic Cyclobutadiene with a Boryl/Amino-Substitution Pattern: Boryl Group Migration Induced by Reaction with Water, *Org. Lett.*, **2015**, *17*, 1212-1215. 査読有 DOI: 10.1021/acs.orglett.5b00163
 - ③ Onuma, K.; Suzuki, K.; Yamashita, M. Dimesitylboryl- and Amino-substituted Acetylene Having Butatriene-type Resonance Contribution, *Chem. Lett.* **2015**, *44*, 405-407. 査読有 DOI: 10.1246/cl.141063
 - ④ Nakamura, T.; Suzuki, K.; Yamashita, M. An Anionic Aluminabenzene Bearing Aromatic and Ambiphilic Contributions, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 9276-9279. 査読有 DOI: 10.1021/ja504771d
- [学会発表] (計 42 件)
- ① 仲村太智, 鈴木克規, 山下誠, アルミナベンゼン-ジルコニウム錯体の合成と構造, 日本化学会第 95 春季年会, 船橋, 2015 年 3 月 26-29 日
 - ② 浅見俊介, 岡本匡史, 鈴木克規, 山下誠, ジボリルジホスフェンの合成・構造・反応性, 日本化学会第 95 春季年会, 船橋, 2015 年 3 月 26-29 日
 - ③ 石井拓弥, 仲村太智, 鈴木克規, 山下誠, 1,5-ビスシリル 1,4-ジインのヒドロアルミニウム化を経由した含 15 族高周期ベンゼンの合成, 日本化学会第 95 春季年会, 船橋, 2015 年 3 月 26-29 日
 - ④ 野口真緒, 百合野大雅, 劔隼人, 真島和志, 鈴木克規, 山下誠, ビスシリルピラジンとハロボランの反応によるホウ素、窒素含有共役系の合成, 日本化学会第 95 春季年会, 船橋, 2015 年 3 月 26-29 日
 - ⑤ 小沼郁, 鈴木克規, 山下誠, ホウ素、窒素置換シクロブタジエンの反応, 日本化学会第 95 春季年会, 船橋, 2015 年 3 月 26-29 日
 - ⑥ Suzuki, K.; Nakamura, T.; Yamashita, M. An Anionic Aluminabenzene: Synthesis, Structure, and Their Transition-Metal Complexes, The 2nd International Symposium for Young Chemists on Stimuli-Responsive Chemical Species for the Creation of Functional Molecules, Osaka, Japan, 2014 年 12 月 9-10 日
 - ⑦ 石井拓弥, 仲村太智, 鈴木克規, 山下誠, 1,5-ビスシリル 1,4-ジインのヒドロアルミニウム化を経由したホスフィン合成, 第 41 回有機典型元素化学討論会, 宇部, 2014 年 11 月 27-29 日
 - ⑧ 浅見俊介, 岡本匡史, 鈴木克規, 山下誠, ホウ素置換ジホスフェンの合成・構造・反応性, 第 41 回有機典型元素化学討論会, 宇部, 2014 年 11 月 27-29 日
 - ⑨ 鈴木克規, 根間慎也, 山下誠, ホウ素、窒素導入アセン骨格を元素ブロックモノマーとした共役系材料の合成研究, 島津新素材セミナー2014, 東京, 2014 年 10 月 29 日
 - ⑩ 石井拓弥, 仲村太智, 鈴木克規, 山下誠, 1,4-ジインのヒドロアルミニウム化を用いたホスファベンゼンの効率的合成法の開発, 第 4 回 CSJ 化学フェスタ 2014, 東京, 2014 年 10 月 14-16 日
 - ⑪ 野口真緒, 鈴木克規, 山下誠, ボラベンゼンの反応性を鍵としたホウ素-窒素含有共役系化合物の合成研究, 第 4 回 CSJ 化学フェスタ 2014, 東京, 2014 年 10 月 14-16 日
 - ⑫ 仲村太智, 鈴木克規, 山下誠, アニオン性アルミナベンゼン配位子を持つ Zr 錯体の合成, 錯体化学会第 64 回討論会, 東京, 2014 年 9 月 18-20 日
 - ⑬ 仲村太智, 鈴木克規, 山下誠, アニオン

- 性アルミナベンゼンの合成、構造解析およびその反応性, 第 25 回基礎有機化学討論会, 仙台, 2014 年 9 月 7-9 日
- ⑭ 小沼郁, 鈴木克規, 山下誠, 窒素ホウ素置換シクロブタジエンの合成と構造, 第 25 回基礎有機化学討論会, 仙台, 2014 年 9 月 7-9 日
- ⑮ Suzuki, K.; Nema, S.; Noguchi, M. Yamashita, M. Synthesis of Boron and Nitrogen Containing π -Conjugated Molecules Using Transformations of 9-Bora-10-azaanthracene and Borabenzene-Lewis Base Adducts, 15th International Meeting on Boron Chemistry (IMEBORON-XV), Prague, Czech Republic, 2014 年 8 月 24-28 日
- ⑯ Noguchi, M.; Suzuki, K.; Yamashita, M. Synthesis of B,N Containing π -Conjugated Compounds Containing Borabenzene, 15th International Meeting on Boron Chemistry (IMEBORON-XV), Prague, Czech Republic, 2014 年 8 月 24-28 日
- ⑰ Nema, S.; Suzuki, K.; Yamashita, M. Synthesis, Structure, and Photophysical Properties of Chloro-Substituted 9-Aza-10-boraanthracene Derivative, 15th International Meeting on Boron Chemistry (IMEBORON-XV), Prague, Czech Republic, 2014 年 8 月 24-28 日
- ⑱ Suzuki, K.; Nema, S.; Noguchi, M. Yamashita, M. Synthesis of π -Conjugated Compounds Using the transformation of 9-Bora-10-azaanthracene and Borabenzene-Lewis Base Adducts, 248th ACS National Meeting and Exposition, San Francisco, USA, 2014 年 8 月 10-14 日
- ⑲ Nakamura, T.; Suzuki, K.; Yamashita, M. Synthesis, Characterization, and Reactions of Aluminabenzene, 248th ACS National Meeting and Exposition, San Francisco, USA, 2014 年 8 月 10-14 日
- ⑳ Ishii, T.; Nakamura, T.; Suzuki, K.; Yamashita, M. Development of Synthetic Method for Heterobenzenes using anti-Hydroalumination of 1,4-Diyne, 248th ACS National Meeting and Exposition, San Francisco, USA, 2014 年 8 月 10-14 日
- ㉑ Nakamura, T.; Suzuki, K.; Yamashita, Y. Synthesis of Anionic Aluminabenzene Bearing Aromatic and Ambiphilic Resonance Contribution, XXVI International Conference on Organometallic Chemistry (ICOMC 2014), Sapporo, Japan, 2014 年 7 月 13-18 日
- ㉒ 仲村太智, 鈴木克規, 山下誠, アニオン

- 性アルミナベンゼンの反応性, 日本化学会第 94 春季年会, 名古屋, 2014 年 3 月 27-30 日
- ㉓ 仲村太智, 鈴木克規, 山下誠, アニオン性アルミナベンゼンの合成、構造およびその反応, 第 40 回有機典型元素化学討論会, 東大阪, 2013 年 12 月 5-7 日
- ㉔ 仲村太智, 鈴木克規, 山下誠, アニオン性アルミナベンゼンの合成, 第 3 回 CSJ 化学フェスタ 2013, 東京, 2013 年 10 月 21-23 日
- ㉕ Suzuki, K.; Nakamura, T.; Yamashita, M. Aluminacyclohexadiene as a Precursor for Group 13 Elements Incorporated Benzenes, 6th European Conference on Boron Chemistry (EuroBoron6), Radziejowice, Poland, 2013 年 9 月 8-13 日
- ㉖ Nakamura, T.; Suzuki, K.; Yamashita, M. Synthetic Approach to Aluminabenzene, 15th Asian Chemical Congress, Singapore, Republic of Singapore, 2013 年 8 月 19-23 日
- ㉗ 仲村太智, 鈴木克規, 山下誠, アニオン性アルミナベンゼン: 合成と構造解析, 第 24 回基礎有機化学討論会, 東京, 2013 年 9 月 5-7 日

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

[その他]

中央大学理工学部応用化学科有機元素化学研究室ホームページ

<http://www.chem.chuo-u.ac.jp/~element/>

6. 研究組織

(1)研究代表者

鈴木 克規 (SUZUKI, Katsunori)

中央大学・理工学部・助教

研究者番号: 60455350

(2)研究分担者

なし

(3)連携研究者

山下 誠 (YAMASHITA, Makoto)

中央大学・理工学部・准教授

研究者番号: 10376486