

Synthesis, Structures, and Reactions of (Silyl) (diarylboryl) benzenes Featuring Intramolecular Interaction

著者	SHIMIZU Tomomi
著者別名	清水 智美
page range	1-200
year	2020-03-24
学位授与番号	32675甲第486号
学位授与年月日	2020-03-24
学位名	博士(理工学)
学位授与機関	法政大学 (Hosei University)
URL	http://doi.org/10.15002/00022976

博士学位論文
論文内容の要旨および審査結果の要旨

論文題目	Synthesis, Structures, and Reactions of (Silyl)(diarylboryl)benzenes Featuring Intramolecular Interaction
氏名	清水 智美
学位の種類	博士 (理工学)
学位番号	第 486 号
学位授与年月日	2020 年 3 月 24 日
学位授与の要件	法政大学学位規則第 5 条第 1 項第 1 号該当者 (甲)
論文審査委員	主 査 河内 敦 教授 副 査 杉山 賢次 教授 副 査 狩野 直和 教授 (学習院大学教授)

1. 論文内容の要旨

本学位論文は 4 章からなっている。

第 1 章では、序論として本学位論文の研究背景について述べている。ケイ素原子上に官能基を有する官能性アリールシランは多様な官能基変換、ルイス酸としての性質、独特の光物性などの特徴を有し、有機ケイ素化学において重要な位置を占めている。官能性アリールシランの芳香環上にさらに典型元素を導入すると、新しい機能を分子に付与することができる。

本申請者の所属する研究室では、ケイ素原子とホウ素原子をルイス酸性中心として持つ *o*-(フルオロシリル)(ジメシチルボリル)ベンゼンの二座ルイス酸としての可能性を検討していた。この化合物は、 μ -フルオロ架橋を形成することでフッ化物イオンを効率よく取り込むことが明らかとなっている。また当研究室では、ヒドロシリル基とジメシチルボリル基を *o*-フェニレン骨格で連結した分子 *o*-(ヒドロシリル)(ボリル)ベンゼンを合成し、その反応性を明らかにしている。この骨格では、*o*-(ヒドロシリル)(ボリル)ベンゼンの Si-H 結合が *o*-ボリル基により求電子的に活性化され、アルコールとの脱水素縮合反応、フッ化物イオンによる求核置換反応、ケイ素原子上の水素原子とホウ素原子上のメシチル基との間の H-Mes 交換反応など様々な変換反応をもたらした。

この化学を拡張するために、本申請者は(1)メシチル基以外の立体的に小さなアリール基のホウ素原子上への導入、(2)*o*-フェニレン以外のアレーン骨格の利用、および(3)アルコキシ基のケイ素原子上への導入と新規な(シリル)(ボリル)ベンゼンの合成をおこない、合成した新規化合物の構造、反応および光物性を詳細に検討した。

第2章では、ホウ素原子上に立体的に小さいアリール基として、*p*-トリル基および *p*-*tert*-ブチルフェニル基を有する *o*-(アルコキシシリル)(ボリル)ベンゼンを合成し、ジアリールボリル基による炭素-酸素結合の活性化について論じている。*o*-(シリル)ブロモベンゼンと *tert*-BuLi とのハロゲン-リチウム交換反応によって *o*-(シリル)リチオベンゼンを合成し、これと(アルコキシ)ジアリールボランとの反応をおこなった。¹¹B NMR においてホウ素-水素間のカップリングが観測されたことから、リチウム[(イソプロポキシシリル)フェニル]ヒドロボレートの生成を確認した。これは初めに形成されたリチウム[(ヒドロシリル)フェニル](イソプロポキシ)ボレートが、水素-イソプロポキシド交換を起こして生成したと推測された。ヒドロボレートをクロロトリメチルシランで処理することで *o*-(イソプロポキシシリル)(ボリル)ベンゼンを得ることができた。

o-(イソプロポキシシリル)(ボリル)ベンゼンは、メタノールおよびエタノールと反応して、対応するアルコキシシランを与えた。¹¹B NMR および ²⁹Si NMR により、酸素原子-ホウ素原子間の相互作用は、アルコキシ基が立体的に小さいほど強いことが示された。また *o*-(メトキシシリル)(ボリル)ベンゼンを 1,4-ジアザビシクロ[2.2.2]オクタン(DABCO)で処理すると、シリルオキシボレート錯体が得られた。これらの結果より、*o*-(アルコキシシリル)(ボリル)ベンゼンの炭素-酸素結合は、酸素原子とホウ素原子間の分子内相互作用によって活性化されることを明らかにした。

第3章では、ボラフルオレニル基を持つ *o*-(アルコキシシリル)(ボラフルオレニル)ベンゼンの合成と光物性について論じている。この研究では、平面であるボラフルオレニル基が、ホウ素原子への酸素原子の配位を強めるかどうか、また、三配位ホウ素を有する 9-フェニル-9-ボラフルオレンと比較して、光物性がどのように変化するのかに注目している。検討の結果、*o*-(アルコキシシリル)(ボラフルオレニル)ベンゼンの炭素-酸素結合が活性化され、DABCO および KF/18-クラウン-6 などの求核試薬により炭素-酸素結合が切断されることを見出している。

また *o*-(アルコキシシリル)(ボラフルオレニル)ベンゼンの紫外-可視吸収スペクトルでは、279 nm に強い吸収が、316 nm に弱い吸収が観測された。蛍光極大波長は 536 nm であり、17,200 cm⁻¹ の大きなストークスシフトが算出された。TD-DFT 計算から、強い短波長吸収はボラフルオレンの π 軌道から非局在化したボラフルオレンへの π^* 軌道への遷移、弱い長波長吸収はボラフルオレンの π 軌道からホウ素原子の空の π^* 軌道への遷移であることが示唆された。後者では酸素原子のホウ素中心への配位が関与している。励起状態では酸素-ホウ素相互作用が開裂した構造が示唆された。大きなストークスシフトの原因は、四配位の基底状態(酸素からホウ素への配位)および三配位(非配位)の励起状態による bond-cleavage-induced intramolecular charge transfer (BICT) 遷移に起因することを明らかにした。

第4章では、1-ハロ-8-(ヒドロシリル)ナフタレンのカチオン性 1,2-シリル転位について論じている。1-ハロ-8-(ヒドロシリル)ナフタレンは、触媒量のヨウ素の存在下、1,2-シリル転位を起こし、1-ハロ-7-(ヒドロシリル)ナフタレンを生成した。反応の適用範囲と反応機構を明らかにするために、ケイ素原子に対する置換基の影力が立体圧縮の緩和であることを、各種 NMR および DFT 計算により明らかにした。これらの結果から、転位機構には (i) ヒドロシランとヨウ素の反応による酸(HI)の発生、(ii) ナフタレン環のプロトン化、(iii) プロトン化中間体上でのシリル基の転位、および (iv) ナフタレン環の脱プロトン化と芳香族性の回復の4つのプロセスが含まれることを明らかにした。

以上、本学位論文において申請者は、ホウ素原子上に立体的に小さなアリアル基を有する *o*-(アルコキシシリル)(ボリル)ベンゼンにおいて、酸素-ホウ素相互作用が強まっていること、およびそれに伴って分子の反応性・光物性が変化していることを実験的・理論的に明らかにした。また、ナフタレン骨格を有するシリル化合物を合成し、新規な 1,2-シリル転位を見出した。

2. 審査結果の要旨

学位論文審査小委員会による口頭試問を12月25日に開催した。申請者によって学位論文の内容についての口頭発表がおこなわれた後、発表および学位論文の内容について、質疑および意見が述べられた。

第1章については、全体を通じての研究目的・位置付け・意義・将来への展望・応用を、より明確に述べる必要性が指摘された。

第2章については、転位反応についての、詳細な実験条件等について質疑応答がおこなわれた。

第3章については、合成した新規化合物の理論計算および励起状態での構造変化について、および詳細な実験条件等について質疑応答がおこなわれた。

第4章については、合成した新規化合物の安定性、および新規化合物の蛍光発光に関する詳細（溶媒効果、発光強度の変化、輻射失活の速度変化等）について質疑応答がおこなわれた。

全体の論文構成については、2~4章の順序を入れ替えた方が、研究の流れがよりわかりやすくなるのではないかという意見があった。

質疑応答に関しては、本申請者はいずれに対しても研究結果に基づいた明確な受け答えが出来ていた。

論文内容の修正意見に関しては、小委員会後、申請者が詳細な検討をおこない、必要部分の修正をおこなった。修正部分に対して、委員が再度査読をおこない、修正内容が適切であるとの評価を受けた。

よって、本審査小委員会は全会一致をもって提出論文が博士（理工学）の学位に値するという結論に達した。

(報告様式Ⅲ)