

## R<sub>2</sub>N-C=C-BMes<sub>2</sub>系化合物の電子構造とその特性

(和歌山大シス工) ○赤木一登・奥野恒久

Structure and Properties of a Hybrid  $\pi$  System Constructed by R<sub>2</sub>N-CH=CH-BMes<sub>2</sub> Moiety  
(Faculty of Systems Engineering, Wakayama University) ○Kazuto Akagi, Tsunehisa Okuno

Insertion of a vinyl group between N-B bond gives a highly polarized  $\pi$ -system, which originates in contribution of an ionic canonical structure, N<sup>+</sup>=CH-CH-B<sup>-</sup>. In this study, we prepared **CM1**, **PM1**, and **DM1** where carbazol-9-yl, phenothiazin-10-yl and diphenylamino groups are introduced as a nitrogen unit respectively. While vinyl and BMes<sub>2</sub> parts are identical within these compounds. Judging by the bond distances and bond order, **DM1** was found to have the most polarized  $\pi$ -system among them. The tendency in extent of contribution of their canonical structures was clearly explained by donating ability of a nitrogen unit.

Keyword : Bond order; Hybrid  $\pi$ -system; Canonical structure; Crystal structure; Solvent effect

N-B 結合間への  $\pi$  共役系の挿入は、窒素側の push とホウ素側の pull による極限構造の寄与の増大により、大きく分極した  $\pi$  電子系を与える<sup>1),2)</sup>。畑山らは  $\pi$  共役系として C=C 結合を用い、窒素側をカルバゾール、ホウ素側を Bpin とした化合物の結合距離から極限構造の寄与を論じた<sup>3)</sup>。本研究ではホウ素骨格の影響を調査するため、ホウ素骨格を BMes<sub>2</sub> 基に固定し、窒素骨格をカルバゾール、フェノチアジン、ジフェニルアミンとした化合物(**CM1**, **PM1**, **DM1**)を合成し、それらの構造と電子状態について議論する。

**CM1**, **PM1**, **DM1** における N-CH, CH=CH, CH-B の結合距離ならびに二面角を表 1 にまとめた。結合距離の比較ならびに計算機実験の結果は **CM1**<**PM1**<**DM1** の順に極限構造の寄与が高まることを示している。また <sup>11</sup>B NMR の化学シフト(**CM1**: 72.85 ppm, **PM1**: 68.76 ppm, **DM1**: 67.79 ppm)でも同様の序列となっている。これらの結果から窒素側のドナー性が高いほど、極限構造の寄与が大きくなると結論付けられた。講演では吸収スペクトルにおける溶媒効果などについても合わせて報告する。

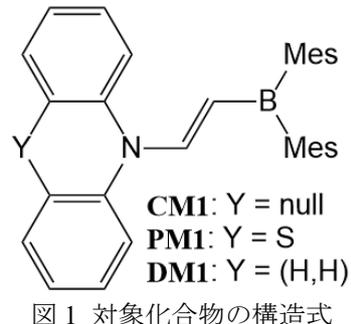


図 1 対象化合物の構造式

表 1 **CM1**, **PM1**, **DM1** の結合距離(Å)、二面角(°)

	結合距離(Å)			二面角(°)		
	N-CH	CH=CH	CH-B	N 周辺 <sup>a</sup> と $\pi$ 系	B 周辺 <sup>a</sup> と $\pi$ 系	B 周辺 <sup>a</sup> と Mes
<b>CM1</b>	1.385(3)	1.341(4)	1.538(2)	21.44	14.14	50.04, 62.53
<b>PM1</b>	1.3792(5)	1.3736(3)	1.5316(5)	8.39	6.44	56.84, 61.89
<b>DM1</b>	1.3709(14)	1.3608(15)	1.5289(16)	13.38	11.85	49.89, 62.90

<sup>a</sup>N あるいは B とそれに結合する 3 原子からなる最小自乗平面

1) Z. Yuan *et al*, *Chem. Eur. J.*, **2006**, *12*, 2758. 2) K. Onuma *et al*, *Chem. Lett.*, **2015**, *44*, 405. 3) Y. Hatayama, and T. Okuno, *Acta Cryst.*, **2012**, *E68*, o84.