

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 9 日現在

機関番号：13901

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26288019

研究課題名(和文)ホウ素置換基の効果の精密解明：空軌道のもたらす新奇な反応性

研究課題名(英文)Precise elucidation of effect of boryl substituents: novel reactivity caused by a vacant orbital

研究代表者

山下 誠 (YAMASHITA, Makoto)

名古屋大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：10376486

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,100,000円

研究成果の概要(和文)：本研究を通して以下の項目を達成した。(1)ポリルアニオンを2つ有するLiのアート錯体が水素分子およびベンゼンを脱プロトン化可能であること、ポリル置換アルコールは塩基性条件下で転位を起こすこと、ポリル置換ジホスフェンのnBuLi付加体・ラジカルアニオン・ジアニオンはホウ素の置換基効果により安定化できること、および(2)非対称ジボラン(4)がCOおよびイソシアニドの三重結合を切断すること、非対称ジボラン(4)がアルキンと反応してジポリルアルケンが得られること、非対称ジボランがイソシアニドと反応してBpin環が縮小すること、対称ジボランが水素分子と直接反応すること、を見いだした。

研究成果の概要(英文)：Throughout this research, we obtained the following research results. (1) an ate complex of Li having two boryl anions can deprotonate H₂ and benzene, boryl substituted alcohols induce Brook-type rearrangement under basic conditions, nBuLi adducts, radical anion, and dianion derived from a boryl-substituted diphosphene can be stabilized by the substituent effect of boryl groups, (2) an unsymmetrical diborane(4) cleaves the triple bond of CO and isocyanide, the unsymmetrical diborane(4) reacts with alkynes to give the corresponding diborylalkenes, unsymmetrical diborane(4) reacts with isocyanide to induce a ring contraction of Bpin, symmetrical diborane(4) directly reacts with H₂.

研究分野：有機典型元素化学・有機金属化学・均一系触媒

キーワード：ホウ素 ジボラン(4) ポリルアニオン 結合切断 ルイス酸性 ルイス塩基性 置換基効果

1. 研究開始当初の背景

近年の含ホウ素分子の化学においては、求核性・ルイス塩基性を持つボリルアニオン、含ホウ素多重結合化学種、水素貯蔵体としてのアンモニアボラン、金属フリー触媒として利用可能なFLP、含ホウ素ナノグラフェンなど、数多くの進展がある。中でもボリルアニオンの化学は未だ発展途上である。また、B-B単結合を有するジボラン(4)は有機合成化学において pinB-Bpin が多用されているが、ジボラン(4)そのものの特性は未解明な部分が多かった。そこで本研究はボリルアニオンとジボラン(4)の化学をホウ素の置換基効果という点で共通の理解を深め、その特異性について整理することを目指した。

2. 研究の目的

以下に示す項目を明らかにしていくこととした。

(1) ボリルアニオンの化学の深化

(a) 炭化水素溶液の大量調製法確立

(b) ボリルアニオン類を用いた新形式有機反応探索

(c) ボリルアニオン類を用いた小分子活性化

(d) ホウ素置換典型元素化合物群の合成と性質:

(2) 非対称ジボラン(4)誘導体の化学の開拓

(a) 一酸化炭素・イソニトリルとの反応の詳細解析

(b) 非対称ジボラン(4)のライブラリ構築と各種三重結合切断反応活性の比較

(c) 酸化還元特性の系統的解明

(d) 対称ジボラン(4)を用いた水素分子切断反応

3. 研究の方法

本研究では、研究目的の項に記した項目を以下の具体的な方法で実行した。すなわち、(1) これまでに合成を確立しているボリルアニオン類を各種求電子剤と混合することで、これまでに知られていない化合物を合成することやそれらの新規な性質を解明すること、新規なボリルアニオン誘導体を合成し、その性質を比較すること、(2)非対称ジボラン(4)とCOおよびイソシアニドの三重結合との反応性を解明すること、各種対照実験やDFT計算を駆使してこれらの反応機構を明らかにすること、アルキンの三重結合との反応の詳細解明、非対称ジボラン(4)の高い電子受容性の起源の解明、Bpinの環縮小反応の詳細解明、対称ジボラン(4)の水素との反応生成物の解明および反応機構解析、である。

4. 研究成果

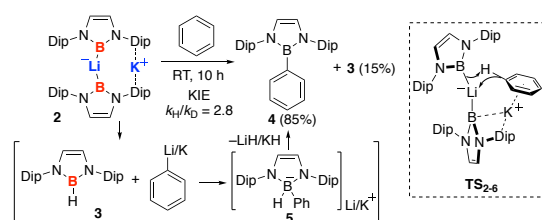
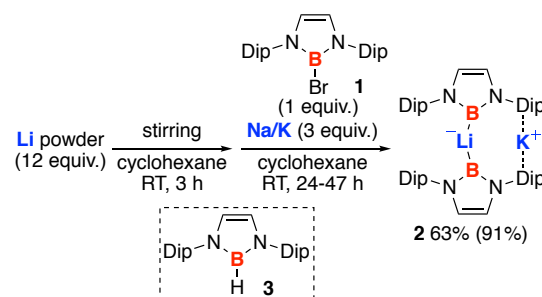
以下トピックス別に述べる。

(1) ボリルアニオンの化学の深化

(a) 炭化水素溶液中でのボリルアニオンの発生とベンゼンとの反応

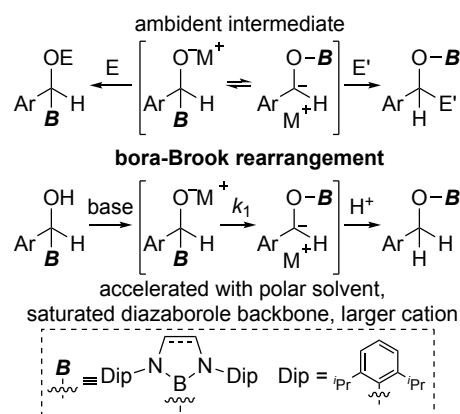
ジアミノプロモボランをシクロヘキサンの中で単体LiおよびNa/K合金と反応させるこ

とで、ボリルアニオン2つがLi⁺へ配位したアト型錯体を調製できることがわかった。この化合物はベンゼンと直接反応して脱プロトン化を経由しながらフェニルボランを生成することも判明した。DFT計算により反応機構を解明したところ、カリウムにベンゼンが配位することで酸性度が上昇していることも明らかとなった。



(b) Bora-Brook 転位反応の発見と反応の加速要因の解明

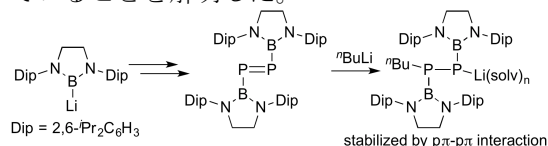
α 位にホウ素が置換したベンジルアルコール誘導体に対して塩基を作用させると、発生したアルコキシド酸素とホウ素置換基の間で結合が生成することで、カルボアニオンが発生することがわかった。また、ホウ素置換基の種類、溶媒、塩基の対カチオンにより転位反応の速度が変わることも見いだした。この反応はBrook転位のホウ素版であると見なすことができ、含ホウ素分子における種々の反応経路を説明可能にする成果だと言える。



(c) ホウ素置換ジホスフェンの合成

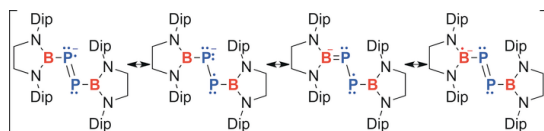
ボリルアニオンから数段階で誘導可能なジクロロホスフィン還元することで、ホウ素置換基を有するジホスフェンを初めて合成することに成功した。このジホスフェンはnBuLiと速やかに反応して付加体を与えるが、従来のジホスフェンのnBuLi付加体と比較して熱安定性が向上していることが明らかになった。DFT計算により付加体のリン原子が

持つ負電荷をホウ素置換基が効率良く非局在化することが、この熱安定性の起源になっていることを解明した。



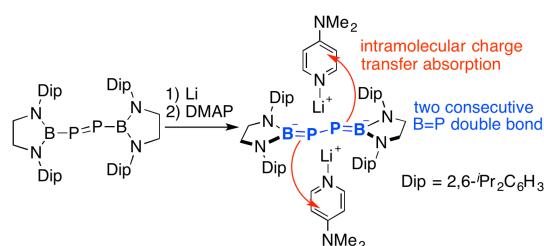
(d) ホウ素置換ジホスフェンラジカルアニオンの合成と性質の解明

上述のジボリルジホスフェン誘導体をクリプタンド存在下、K で 1 電子還元することで、対応するジホスフェンラジカルアニオンを合成することに成功した。ESR スペクトルにより、不對電子密度が 2 つのリン原子および 2 つのホウ素原子に非局在化していることが観測された。吸収スペクトルでは可視光領域に強い吸収が観測され、TD-DFT 計算によりその吸収は SOMO に関連する軌道間での遷移に由来することもわかった。NBO 解析により、負に帯電したリン原子からホウ素原子の空軌道への電子供与があることも合わせて判明した。



(e) ホウ素・リンを含有する共役ジエンの合成と性質の解明

ジボリルジホスフェンはまた、2 電子還元を受けてジアニオン等価体を与えることも見いだした。単体 Li との反応後、DMAP を配位させることで得られた化合物の X 線結晶構造解析を行うと、B-P 結合長が明確に短縮して二重結合性を有すること、P-P 結合がジホスフェンと比べて長くなっていることがわかった。すなわち、この化合物はホウ素とリンから形成されるブタジエンであるということが出来る。その共役を反映して、B=P-P=B 部位は比較的高い HOMO を持つこと、HOMO から DMAP の π* に向かっての分子内電荷移動吸収が起こって着色していることが明らかとなった。

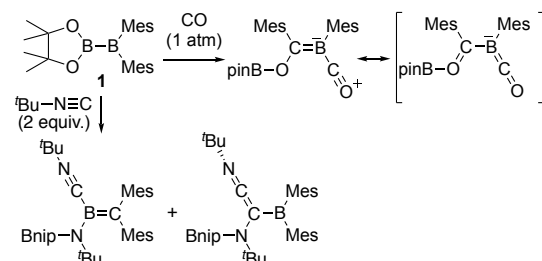


(2) 非対称ジボラン(4)誘導体の化学の開拓

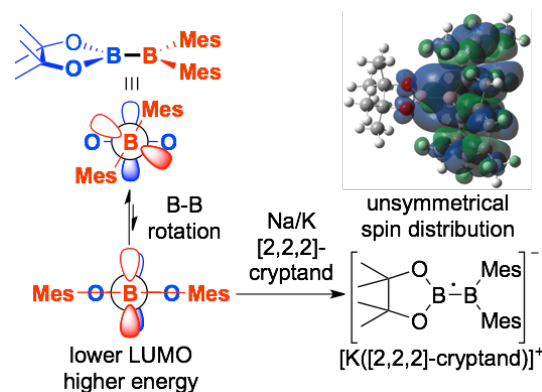
(a) 非対称ジボラン(4)と CO およびイソシアニドの反応：三重結合切断反応

新規に合成した非対称ジボラン(4)である pinB-BMes₂ を CO 雰囲気さらすと、CO を 2 分子取り込んだボラアルケンが生成した。CO の配位を受けるホウ素化合物はいくつか存在するものの、その配位は弱いため生成物に

取り込まれる例は少なく、本反応は 2 分子の CO が取り込まれる点でも珍しいと言える。また、非対称ジボラン(4)を tBu 基が置換したイソシアニドと反応させると、イソシアニドの N≡C 三重結合が切断された生成物が得られた。これは遷移金属を使わずに N≡C 三重結合を切断した初めての例となる。反応は多段階の転位反応を含んでいることも DFT 計算により明らかとなった。

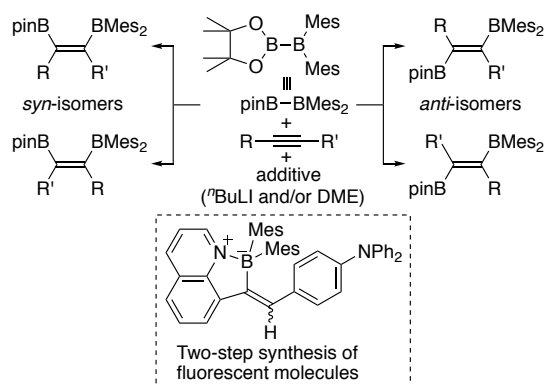


非対称ジボラン(4)の高い反応性の起源を探るために、電気化学測定を行ったところ、pinB-BMes₂ は Mes₃B に比べて還元されやすいことが判明した。化学量論的な 1 電子還元反応を行うとラジカルアニオンが単離でき、不對電子密度は 2 つのホウ素原子上に非対称に分布していることも明らかとなった。DFT 計算により、pinB-BMes₂ は基底状態において 2 つのホウ素平面がねじれた構造と Mes₃B よりも高い LUMO を持つが、2 つのホウ素原子の空軌道が重なる配座をとった際には LUMO が大きく低下することがわかった。すなわち、pinB 基の空の軌道で BMes₂ 基の空の軌道を押下げているということであり、ホウ素置換基の π 受容性は空の軌道に対しても作用することがわかった。

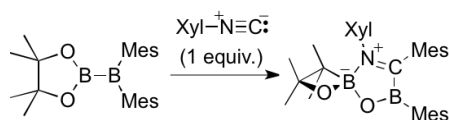


非対称ジボラン(4)はフェニルアセチレンと無触媒条件で反応し、対応する syn-ジボリルアルケンを生じることがわかった。この際、触媒量の ⁿBuLi を添加すると位置選択性が逆転した syn-ジボリルアルケンが得られ、さらに DME を添加すると anti-ジボリルアルケンが主生成物として得られることも判明した。中間体の単離にも成功し、これを元に反応機構を提案している。また、キノリン誘導体に対して非対称ジボラン(4)を用いたジボリル化を行い、得られた生成物に対して鈴木・宮浦クロスカップリングを行ってジフェニルアミノフェニル

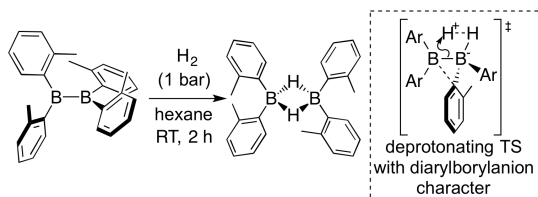
基を導入したところ、固体発光する生成物を得ることに成功した。



非対称ジボラン(4)は 2,6-Me₂C₆H₃ 置換イソシアニドと反応して、スピロ型のオキサポレタンを与えることも見いだした。この反応は有機化学一般に広く使用され、安定だと考えられている Bpin 置換基の分解反応だと見なすことも可能であり、Bpin を含む有機化学一般における反応機構を考える上で重要な知見となり得る。



対称型のテトラアリアルジボランを合成し、これを水素雰囲気さらすと H-H 結合と B-B 結合が切断されてジアリアルヒドロボラン二量体を与えることがわかった。この反応は典型元素のみを用いて水素分子が反応した例の 1 つに数えられるが、典型元素を含んだ単結合が H-H 単結合と反応した例としては初めてである。DFT 計算により反応機構を解析したところ、遷移状態においては H-H 結合がホウ素の空軌道に配位した後に、BMes₂ ユニットがジアリアルボリルアニオンとして脱プロトン化を行っていることが明らかとなった。



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 11 件)

① "Isolation and Characterization of Radical Anions Derived from a Boryl-Substituted Diphosphene": Asami, S.-s.; Ishida, S.; Iwamoto, T.; Suzuki, K.; Yamashita, M., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 1658-1662. 査読有
doi: 10.1002/anie.201611762.

② "Two-electron Reduction of Diboryldiphosphene: Formation of Intramolecular Charge-transfer Complex of Dianionic B=P=P=B⁻ Species": Asami, S.-s.; Suzuki, K.; Yamashita, M., *Chem. Lett.* **2017**, *46*, 686-689. 査読有
doi: 10.1246/cl.170106.

③ "Cleaving Dihydrogen with Tetra(o-tolyl)diborane(4)": Tsukahara, N.; Asakawa, H.; Lee, K.-H.; Lin, Z.; Yamashita, M., *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 2593-2596. 査読有
doi: 10.1021/jacs.7b00924.

④ "A Boryl-Substituted Diphosphene: Synthesis, Structure, and Reaction with n-Butyllithium To Form a Stabilized Adduct by π-π Interaction": Asami, S.-s.; Okamoto, M.; Suzuki, K.; Yamashita, M., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 12827-12831. 査読有
doi: 10.1002/anie.201607995.

⑤ "Ring Contraction of a Pinacolatoboryl Group To Form a 1,2-Oxaboretane Ring: Reaction of Unsymmetrical Diborane(4) with 2,6-Dimethylphenyl Isocyanide": Katsuma, Y.; Asakawa, H.; Lee, K.-H.; Lin, Z.; Yamashita, M., *Organometallics* **2016**, *35*, 2563-2566. 査読有
doi: 10.1021/acs.organomet.6b00468.

⑥ "A Qualitative Analysis of a "Bora-Brook Rearrangement": The Ambident Reactivity of Boryl-Substituted Alkoxide Including the Carbon-to-Oxygen Migration of a Boryl Group": Kisu, H.; Sakaino, H.; Ito, F.; Yamashita, M.; Nozaki, K., *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 3548-3552. 査読有
doi: 10.1021/jacs.6b00283.

⑦ "Direct and Base-Catalyzed Diboration of Alkynes Using the Unsymmetrical Diborane(4), pinB-BMes₂": Kojima, C.; Lee, K.-H.; Lin, Z.; Yamashita, M., *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 6662-6669. 査読有
doi: 10.1021/jacs.6b03686.

⑧ "A Potassium Diboryllithate: Synthesis, Bonding Properties, and the Deprotonation of Benzene": Ohsato, T.; Okuno, Y.; Ishida, S.; Iwamoto, T.; Lee, K.-H.; Lin, Z.; Yamashita, M.; Nozaki, K., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 11426-11430. 査読有
doi: 10.1002/anie.201605005.

⑨ "Lowering the Reduction Potential of a Boron Compound by Means of the Substituent Effect of the Boryl Group: One-Electron Reduction of an Unsymmetrical Diborane(4)": Asakawa, H.; Lee, K.-H.; Furukawa, K.; Lin, Z.; Yamashita, M., *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 4267-4271. 査読有
doi: 10.1002/chem.201406609.

⑩ "Facile scission of isonitrile carbon-nitrogen triple bond using a diborane(4) reagent": Asakawa, H.; Lee, K.-H.; Lin, Z.; Yamashita, M., *Nat. Commun.* **2014**, *5*, 4245. 査読有
doi: 10.1038/ncomms5245.

⑪ "Assessing the Brønsted Basicity of Diaminoboryl Anions: Reactivity toward Methylated Benzenes and Dihydrogen": Dettenrieder, N.; Aramaki, Y.; Wolf, B. M.; Maichle-Mössmer, C.; Zhao, X.; Yamashita, M.; Nozaki, K.; Anwender, R., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 6259-6262. 査読有
doi: 10.1002/anie.201402175.

[学会発表] (計 6 7 件)

①テトラアリアルジボラン(4)と水素分子の反応機構解析 塚原菜那・浅川博祈・山下誠・Lee Ka-Ho・Lin Zhenyang 日本化学会第97 春季年会 慶應大学日吉キャンパス 2017年3月16日 1E8-13
他 6 6 件

[図書] (計 1 件)

"Boryl Anions": Yamashita, M.; Nozaki, K., In *Synthesis and Application of Organoboron Compounds*, Fernández, E.; Whiting, A., Eds. Springer International Publishing: 2015; Vol. 49, pp 1-37.

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

[その他]

ホームページ等

<http://oec.chembio.nagoya-u.ac.jp/>

6. 研究組織

(1)研究代表者

山下 誠 (YAMASHITA, Makoto)
名古屋大学大学院工学研究科・教授
研究者番号：1 0 3 7 6 4 8 0

(2)研究分担者

なし

(3)連携研究者

なし

(4)研究協力者

なし