寄稿論文

全炭素置換ジボラン(4)、$B_2(o\text{-tol})_4$の示す特異な反応性

名古屋大学大学院工学研究科 教授　山下　誠

Abstract: 4つの炭素置換基を持つジボラン(4)として$B_2(o\text{-tol})_4$ (**1**)を合成し、その非常に高い電子受容性とその起源を明らかとした。この電子受容性により**1**は様々な反応性を示し、通常の有機分子が反応しないH–H結合・C≡O結合・N=N結合と反応すること、2電子還元によりAr_2Bアニオン等価体や遷移金属配位子として働くジアニオン性B=B結合化学種を与えること、メタセシスにより特異な反応性を示すジアリールボリル金錯体を与えること、を明らかとした。

Keyword: diborane(4), rearrangement, bond cleavage

■はじめに

ヘテロ原子(炭素以外のpブロック元素)を含む有機分子は、そのヘテロ原子の種類によりさまざまな特性を持つ。例えば最も軽い13族元素であるホウ素は、周期表において隣接する炭素に比べて原子半径がやや大きく(B: 0.83 Å, C: 0.77 Å)、ホウ素を含んだ結合は通常の有機化合物の結合よりも少し長く反応性に富む。ノーベル賞を受賞した鈴木・宮浦クロスカップリング反応は、ボロン酸誘導体に含まれるこのB-C結合の反応性を利用した、官能基の許容範囲が極めて広いC-C結合構築反応である。

ボラン(BH_3)は3中心2電子結合を形成して2量体のジボランB_2H_6として存在するが、IUPAC命名法では、6個の水素原子を持つB_2H_6はジボラン(6)と命名される(**図1**)[1]。一方でB–B単結合を持つB_2H_4は4個の水素原子を持つため同様にジボラン(4)と命名される。ジボラン(4)のB–B単結合は1.75Åと長く、2つのホウ素原子のp軌道が空いているため、特徴的な反応性を示す。有機合成化学において最も広く利用されるジボラン(4)であるビス(ピナコラト)ジボラン(4) (**B_2pin_2**)は水や空気に安定な試薬であり(TCI: B1964, CAS RN: 73183-34-3)、遷移金属錯体触媒を用いる有機分子のホウ素化に有用であることが知られている。一方、酸素や窒素などのヘテロ原子の置換していないジボラン(4)は、ホウ素原子の空のp軌道のルイス酸が高いため、反応性も高くなっている。最近我々は、ピナコールとMes (2,4,6-$Me_3C_6H_2$)基が置換したジボラン(4)である**pinB–$BMes_2$**が**B_2pin_2**よりも大幅に高い反応性を示し、多段階の転位反応を経由した多重結合の切断反応などを起こすこと、その高反応性の起源が二つのホウ素原子の二つの2p空軌道の重なりにあること、などを見いだしてきた。本稿では、さらに高いルイス酸性を示す全炭素置換ジボラン(4)として新しく合成した$B_2(o\text{-tol})_4$ (**1**)の特異な反応について簡単に述べる。なお、類似の全炭素置換ジボランとして化合物**A-D**の報告もあるが[2]、その反応性が明らかとなっているのはごくわずかである。

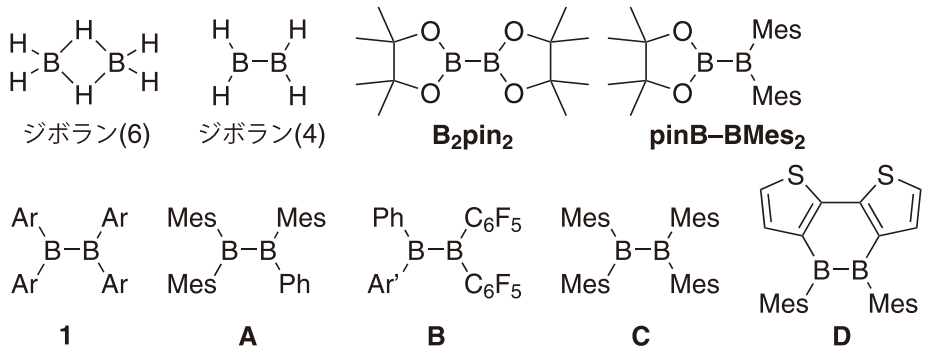
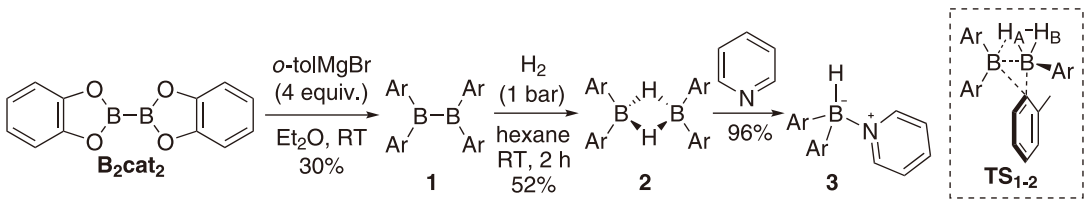


図1. さまざまなジボラン(Ar = *o*-tol, Ar' = 2,6-(Me$_3$Si)$_2$-2-C$_6$F$_5$-4-PhC$_6$H)

市販のB_2cat_2 (TCI: B3757, CAS RN: 13826-27-2)に*o*-tolylmagnesium bromideを反応させることで$B_2(o\text{-tol})_4$ (**1**)が得られる(**スキーム1**)[3]。単結晶X線構造解析によると、**1**の二つのsp^{2}ホウ素平面が形成する二面角は–96.6°であり捻れた構造を持っていた。溶液の電気化学測定により、**1**の還元電位は–2.1 V (in THF, vs. Fc/Fc$^+$)であり、これは**pinB-BMes$_2$**の還元電位(–2.5 V)よりも大幅に低く、**1**が高い求電子性を持つことがわかった。DFT計算によって、**1**のC-B-B-Cのねじれ角を10°刻みで変更した配座異性体のLUMOエネルギー準位と分子の全エネルギーを求めたところ、ねじれ角が0°に近づくにつれて全エネルギーが上昇して不安定になるものの、LUMOエネルギー準位が下がることで求電子性が上昇することを見いだした(**図2**)。特に、二つのsp^{2}ホウ素平面がねじれ角0°で共平面になる時、二つのホウ素原子の空の2p軌道が重なることでLUMOエネルギー準位は最も低くなり、Mes$_3$Bや**pinB–BMes$_2$**のLUMOエネルギー準位よりも低くなることがわかった。**1**のヘキサン溶液を水素にさらすと、ジアリールボラン二量体**2**が得られた。なお、**D**も同様の反応が進行することが後に報告された。**2**の構造は単結晶X線構造解析により明らかにするとともに、3中心2電子結合により架橋した水素原子の存在はIRスペクトルにより確認した。なお、**2**は溶液中で単量体や三量体と考えられる化合物との平衡にありNMR分光法による帰属が困難であったため、ピリジン付加体**3**へ誘導、これを単離して化合物の完全な同定を行った。DFT計算により**1**と水素分子の反応機構を求めたところ、遷移状態**TS$_{1\text{-}2}$**を経由して反応が進行することが判明した。**TS$_{1\text{-}2}$**のNBO解析により、B–B結合電子とH$_A$原子との間の相互作用およびB–H$_B$結合電子とH$_A$原子の間の相互作用の存在が明らかとなったことで、この反応は右側のAr$_2$B部位の空軌道に配位することで活性化されたH$_2$が、左側のAr$_2$B部位による脱プロトン化を受けたものとして理解できる。すなわち、この反応において左のAr$_2$B部位はB–B結合の電子対を反応に利用したジアリールボリルアニオン(Ar$_2$B$^-$)の等価体だとみなせる。



スキーム1. $B_2(o\text{-tol})_4$ (**1**)の合成と水素分子との反応およびその遷移状態 (Ar = *o*-tol)

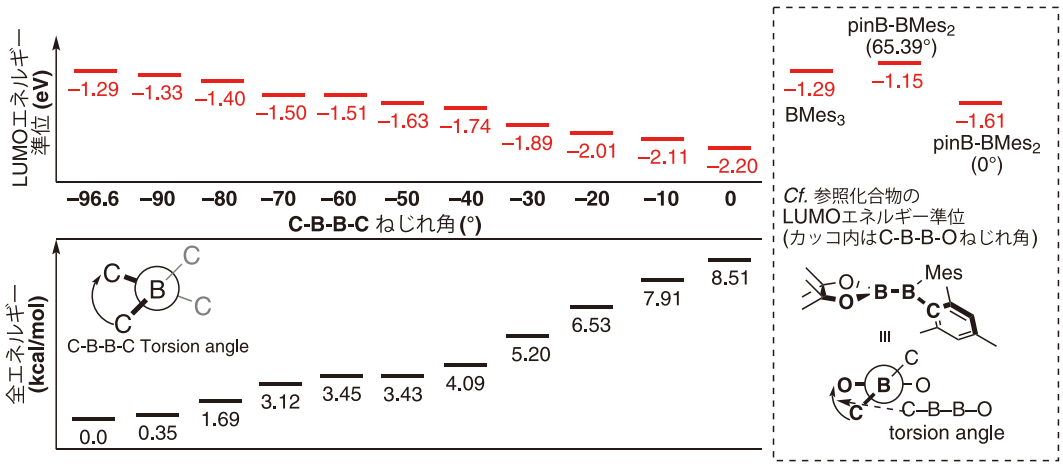
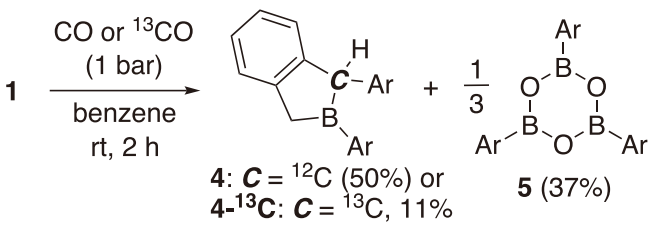
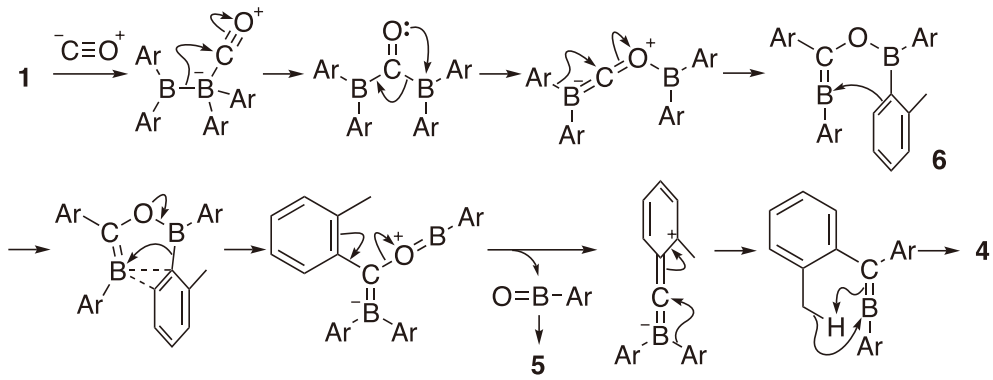


図2. 1のLUMOエネルギー準位および全エネルギーのねじれ角依存性

高反応性の**1**はCO分子とも直接反応する(**スキーム2**)[4]。**1**のベンゼン溶液をCO雰囲気(1 bar)にさらすと、ボラインダン**4**とボロキシン**5**の混合物が得られた。すなわち、この反応ではCO分子のC≡O三重結合が一段階で切断されたことになる。**4**の生成はNMR分光法と単結晶X線構造解析で確認し、**5**はNMRとMSのデータを文献値と比較することで同定した。**4**のベンジル位炭素はCOに由来すると推定されたため、^{13}C標識された一酸化炭素ガスを用いて実験を行うことで**4**-^{13}**C**を合成し、その^{1}Hおよび^{13}C NMRシグナルの分裂および強度の増加により**4**のベンジル位炭素がCO由来であることを確認した。また、DFT計算に基づいて反応機構を推定した(**スキーム3**)。**1**へのCOの配位、Ar_2B部位の求核的な転位、熱力学的に安定なB–O結合を形成するC–B結合切断、続くAr基の転位によりボラアルケン中間体**6**が生成する。その後、求電子性の高いボラアルケン部分へAr基が転位してボラタアルケン中間体を形成、これがオキソボランAr–B=Oとベタイン型ボラタアレンに自発的に解離することでCO由来のC–O結合が切断される。生成したオキソボランは直ちに三量化して**5**を形成、後者はAr基と水素原子の移動を経て**4**を形成する。

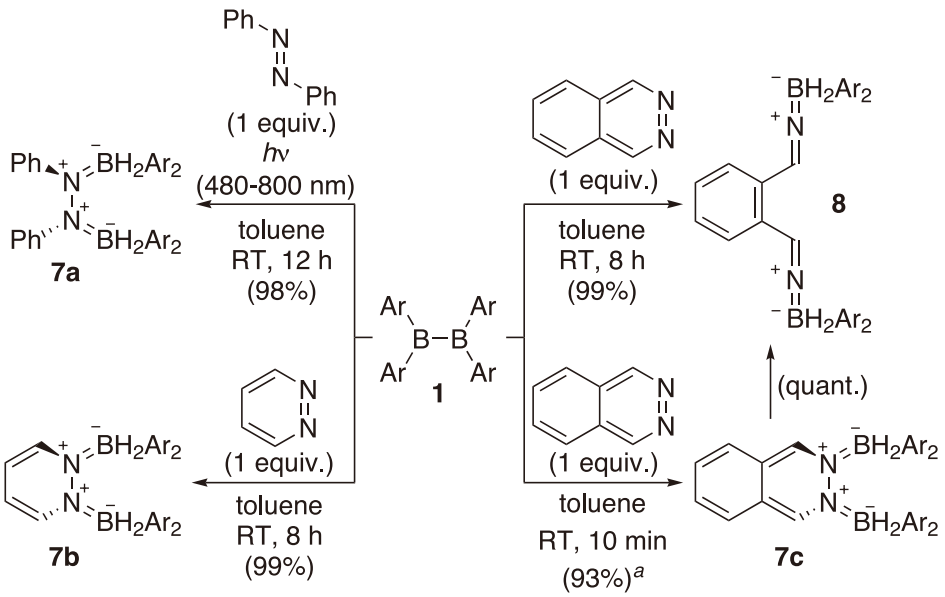


スキーム2. 1とCOとの反応 (Ar = *o*-tol)



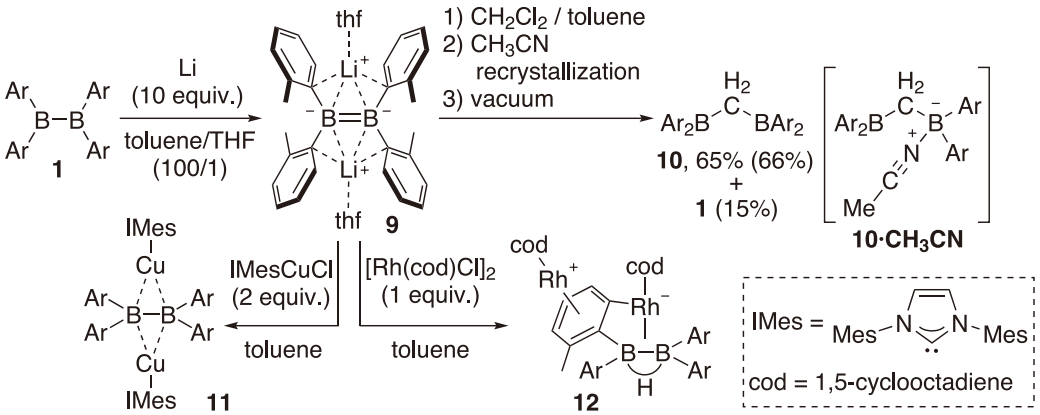
スキーム3. DFT計算により求めた1とCOとの反応機構 (Ar = *o*-tol)

次に**1**とN=N二重結合化学種との反応を検討した[5]。アゾベンゼンとの反応ではN=N二重結合がジボリル化されてN–N単結合化学種となった**7a**が生成した。この際、アゾベンゼンは*cis*体のみが反応することが判明したため、光照射下で*trans*体を*cis*体へ異性化させて反応を行っている。N=N二重結合の立体化学が*cis*に固定されているピリダジンとの反応は速やかに進行し、同様にジボリル化が進行したN–N単結合化学種**7b**を与えた。これに対し、二環式のフタラジンを反応させたところ、N=N二重結合が切断された**8**が定量的に生成していることが単結晶X線構造解析により明らかとなった。このようなN=N二重結合の切断反応は珍しく、他には強い酸化剤や還元剤、クロムカルベン錯体などを用いる激しい反応条件のものに限られる。この反応を短時間で止めたところ、中間体である**7c**が単離できた。この**7c**は**7a**, **7b**と同様にジボリル化が進行したN–N単結合化学種である。**7c**の溶液を室温で放置すると、室内光の有無に関わらず異性化反応が定量的に進行して**8**を与えることも確認した。この異性化反応は**7c**の炭素六員環が再芳香族化するプロセスを含んでおり、これが熱力学的に反応を駆動したものと考えている。なお、**7a**-**7c**が生成する段階の反応は、N=N二重結合の窒素原子が**1**のホウ素に配位した後にもう一方のボリル基が転位するという共通の反応機構で理解できることを別途DFT計算で明らかとしている。



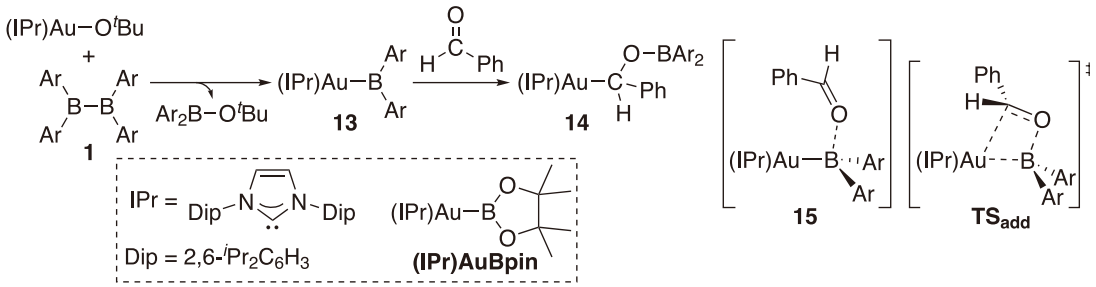
スキーム4. 1とN=N二重結合化学種との反応 (Ar = *o*-tol)

二つのホウ素原子が持つ2p軌道の存在により、**1**は容易に還元反応を受けてB=B二重結合性を持つジアニオン種**9**を与える[6]。**9**は3例目のジアニオン性B=B二重結合化学種である。この**9**は塩化メチレンと反応して、*gem*-ジボリル化が進行した**10**を与えた。この反応では、**9**が2当量のアニオン性Ar_2B求核種の等価体として作用したと見なすことが可能である。副生成物として少量の**1**を回収していることから、反応の一部は電子移動反応を経由している可能性があると考えている。**10**のB–C–Bという結合順は、アセトニトリルが配位した**10**·CH_3CNへと誘導して単結晶X線構造解析を行うことで確認した。ジアニオン種**9**はまた、遷移金属錯体の配位子としても利用できる[7]。**9**と2当量のIMesCuClの反応では、ジボランの上下両方がCuへ配位した二核錯体**11**が生成した。**11**の構造ではB=B二重結合のπ電子が二つの金属に同時に配位していると考えられるが、これは**9**の持つジアニオン電荷によるものだと推定される。同様に**9**と$[Rh(cod)Cl]_2$の反応では、B–B部位がRhに配位した後に*o*-tolyl基のC–H結合が切断された錯体**12**を与えた。この際、結合切断されて生成した水素原子はB–B部位の反対側の面へ移動している。このように、**1**から誘導されるジアニオン性B=B二重結合化学種**9**も特徴的な反応を示すことが明らかとなった。



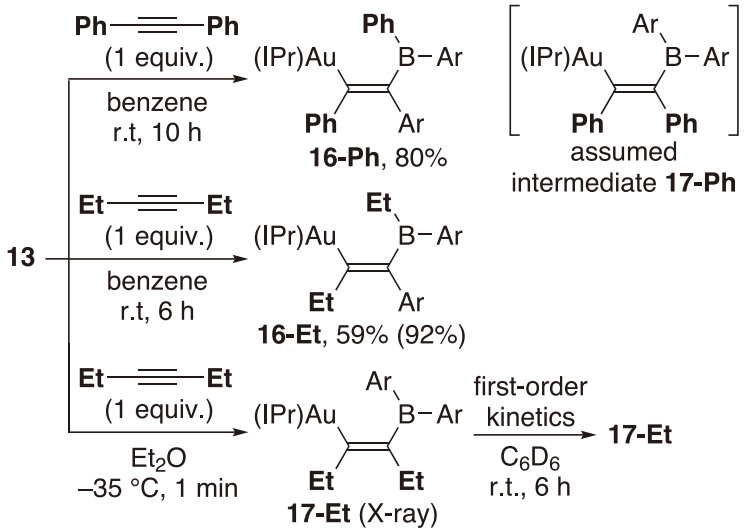
スキーム5. 1の還元によるジアニオン種9の生成とその反応 (Ar = *o*-tol)

求電子性の高い**1**は金属アルコキシドとのメタセシス反応でボリル錯体を与えることも明らかとした(**スキーム6**)[8]。IPr配位子を有する金*tert*-ブトキシド錯体と**1**を反応させるとアルコキシボランの脱離を伴ってジアリールボリル金錯体**13**が生成した。この錯体**13**はオレンジ色を呈し、酸素置換のボリル錯体(IPr)AuBpinが無色であることと対照的だった。これはジアリールボリル配位子がBpin配位子と比べてπ受容性およびσ供与性が高いことでHOMO-LUMOエネルギー差が小さくなり、吸収が可視光領域に到達したと説明できることをDFT計算により明らかとした。また、錯体**13**はベンズアルデヒドのC=O二重結合と反応してAu–CおよびO–B結合を形成した**14**を主生成物として与えた。通常の遷移金属ボリル錯体ではボリル配位子が求核種としてカルボニルに求核攻撃するのに対して、この反応で得られた生成物は選択性が逆になっていた。DFT計算により反応機構を解析したところ、**13**の求電子性の高いホウ素原子にカルボニル酸素が配位した中間体**15**を形成した後に、金原子が求核剤として反応する遷移状態TS_{add}を経由することで、通常とは逆の選択性が発現していることが明らかになった。

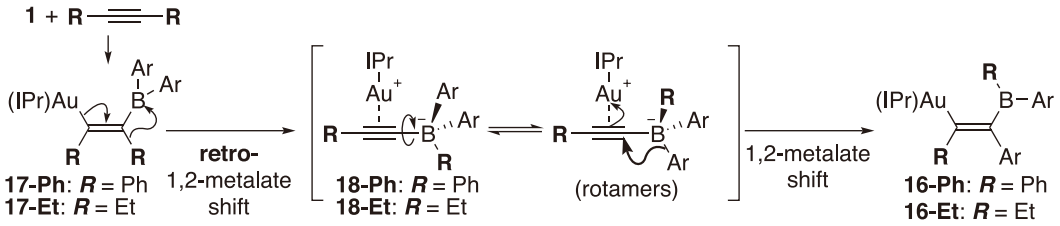


スキーム6. 1のメタセシスによるジアリールボリル金錯体13の合成とその反応 (Ar = *o*-tol)

一方、ジアリールボリル金錯体**13**は内部アルキンとも反応する(**スキーム7**)[9]。**13**にジフェニエルアセチレンを反応させると、金とホウ素がアルキンにsyn付加した生成物**16-Ph**が生成したが、本来はアルケニル炭素上に存在すべきPh基とホウ素原子上に存在すべき*o*-tol基の位置が交換した立体化学となっていた。**16-Ph**の生成は単純な*syn*付加生成物である中間体**17-Ph**を経由していると考えられるが、これを単離することはできなかった。そこで3-hexyneを基質として**13**との反応を行うと、**16-Ph**と同様に置換基の交換反応が進行した**16-Et**が得られた。また、同じ反応を低温、短時間で止めて主生成物を単離すると、単純*syn*付加生成物**17-Et**を単離することができた。**17-Et**の溶液を室温に静置すると徐々に**16-Et**への異性化が観測され、その反応速度は錯体濃度に一次であったことから、置換基の交換は分子内反応として進行すると推定した。そこでDFT計算により反応機構を解析すると、**16**と**17**をつなぐ中間体として、アルキニルボラート金錯体**18-Ph**および**18-Et**の存在が明らかとなった。これらの錯体**18**はそれぞれ**17**のアルケニル炭素に結合した炭素置換基が、分極の大きなAu–C結合の電子対の助けを借りながらルイス酸性の高いホウ素原子へと1,2-移動する形で生成している。**18**が形成する反応は、4配位ボラートにおける一つの置換基が隣の原子へ移動する1,2-metalate shift反応の逆反応であると見なせることから、retro-1,2-metalate shiftと命名した。この反応は**17**の分子内に分極したAu–C結合とルイス酸性の高いAr_2B基が共存することで進行したと言える。



スキーム7. ジアリールボリル金錯体13と内部アルキンとの反応 (Ar = *o*-tol)



スキーム8. DFT計算により求めた13と内部アルキンとの反応機構 (Ar = *o*-tol)

■おわりに

本稿では、筆者らが最近報告した高反応性ジボラン(4)化合物、$B_2(o\text{-tol})_4$ (**1**)の合成と性質および反応性に焦点をあてた解説を行った。**1**は、2つのホウ素原子の空の2p軌道が重なり合うことで高い電子受容性を示し、通常の有機分子が反応しないH–H結合・C≡O結合・N≡N結合と反応すること、2電子還元によりAr_2Bアニオン等価体や遷移金属配位子として働くジアニオン性B=B結合化学種を与えること、メタセシスにより特異な反応性を示すジアリールボリル金錯体を与えることが明らかとなった。

謝辞

本稿にて紹介した研究は筆者が中央大学理工学部および名古屋大学大学院工学研究科にて優秀かつ意欲の高い学生諸氏(浅川博祈・塚原菜那・勝間雄平・秋山世治・山田海人・鈴木あかね)と行ったものである。また、計算化学による反応機構解析では香港科学技術大学のLIN Zhenyang教授・LEE Ka-Ho博士・WU Linlin博士・GUO Xueying博士に、銅錯体のXAFS解析では名古屋大学の唯美津樹教授・邨次智准教授・池本悟氏の助けを頂いた。これらの共同研究者全員に心より感謝いたします。計算化学において

必要なリソースの一部は自然科学研究機構岡崎共通研究施設の計算科学研究センターのものを使用させていただきました。また、本研究は文部科学省科学研究費補助金のサポートを受けて実施しました。

参考文献

1. N. G. Connelly, T. Damhus, R. M. Hartshorn, A. T. Hutton, *Nomenclature of Inorganic Chemistry: IUPAC Recommendations 2005*. Royal Society of Chemistry: 2005.
2. (a) A. Moezzi, M. M. Olmstead, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc*. **1992**, *114*, 2715. (b) F. Ge, X. Tao, C. G. Daniliuc, G. Kehr, G. Erker, *Angew. Chem. Int. Ed*. **2018**, *57*, 14570. (c) Y. Shoji, N. Tanaka, Y. Ikabata, H. Sakai, T. Hasobe, N. Koch, H. Nakai, T. Fukushima, *Angew. Chem. Int. Ed*. **2022**, *61*, e202113549. (d) T. Araki, M. Hirai, A. Wakamiya, W. E. Piers, S. Yamaguchi, *Chem. Lett*. **2017**, *46*, 1714.
3. N. Tsukahara, H. Asakawa, K.-H. Lee, Z. Lin, M. Yamashita, *J. Am. Chem. Soc*. **2017**, *139*, 2593.
4. Y. Katsuma, N. Tsukahara, L. Wu, Z. Lin, M. Yamashita, *Angew. Chem. Int. Ed*. **2018**, *57*, 6109.
5. Y. Katsuma, L. Wu, Z. Lin, S. Akiyama, M. Yamashita, *Angew. Chem. Int. Ed*. **2019**, *58*, 317.
6. S. Akiyama, K. Yamada, M. Yamashita, *Angew. Chem. Int. Ed*. **2019**, *58*, 11806.
7. (a) S. Akiyama, S. Ikemoto, S. Muratsugu, M. Tada, M. Yamashita, *Organometallics* **2020**, *39*, 500. (b) S. Akiyama, M. Yamashita, *Chem. Lett*. **2020**, *49*, 721.
8. A. Suzuki, X. Guo, Z. Lin, M. Yamashita, *Chem. Sci*. **2021**, *12*, 917.
9. A. Suzuki, L. Wu, Z. Lin, M. Yamashita, *Angew. Chem. Int. Ed*. **2021**, *60*, 21007.

執筆者紹介

山下　誠

1997年3月	広島大学理学部化学科　卒業　(秋葉欣哉教授)
1999年3月	広島大学大学院理学研究科化学専攻博士課程前期　修了　(秋葉欣哉教授)
2002年3月	広島大学大学院理学研究科化学専攻博士課程後期　修了　(山本陽介教授) 博士(理学)の学位を取得
2001年4月-2003年3月	JSPS特別研究員DC2,PD (広島大院理・山本陽介教授)
2003年4月-2004年4月	JSPS特別研究員PD (東大院理・川島隆幸教授)
2004年4月-2011年3月	東京大学大学院工学系研究科　助手・助教・講師 (野崎京子教授)
2011年4月-2016年9月	中央大学理工学部応用化学科・准教授(独立)・教授(2015年4月より)
2016年10月-現在	名古屋大学大学院工学研究科・教授

関連製品

Bis(pinacolato)diboron (= B_2pin_2)	1g 2,400円	5g 6,500円	25g 25,700円	100g 61,800円	B1964
Bis(catecholato)diboron (= B_2cat_2)			1g 7,400円	5g 25,800円	B3757
Chloro(1,5-cyclooctadiene)rhodium(I) Dimer (= $[Rh(COD)Cl]_2$)			100mg 7,900円	1g 38,000円	B1045