供与・逆供与によるボリルアニオン・ボリレンの安定化とその反応性

重田 雅之

Stabilization of Boryl Anion and Borylene via Donation and Back Donation and Focusing of Their Reactivities

Masayuki Shigeta

Low valent boron derivatives are attractive synthetic targets, because it has been difficult to prepare compared to other *p*-block element derivatives. In this short review, recent progresses on the preparation strategies based on the donation and back donation are described.

ボリルアニオンは、13族であるゆえに空軌道をもつことから、電荷こそ異なるがカルベンと同じ電子状態をとる(図1)。そのため、第2周期の他のアニオン種と比較すると極端に不安定な化学種であり、これまでに単離・利用に向けた様々な研究が報告されてきた。この化学種を安定化させる方法は、遷移金属とホウ素-金属結合形成によるもの¹⁾、供与と逆供与が可能な「配位子」を用いるものが代表的である。本稿では、後者の安定化について、2010年から活発に報告されている結果を中心に紹介する。加えて、非常に安定性の低い、ボリレン(共有結合1つと非共有電子対を有する化学種)の単離についても紹介する。

Fig. 1 Boran, boryl anion, and borylene.

1952年にAuten, Krausらにより、アルキル基置換のハロボランの還元が報告された後²⁾、ボリルアニオンの調製・利用を目指した研究が継続的に進められてきた。そのなかで、1994年、今本らは、ホスフィンに配位させることによりボリルアニオンを安定化させ、ホウ素原子上で求電子置換反応を実現できることを報告した。すなわち、ホスフィン-ボラン錯体1のTHF溶液に、-78℃でリチウムビス-*tert*-ブチルピフェニリド(LDBB)を作用させた後に、様々な求電子剤を作用させることで、対応する付加体をいずれの場合も高収率で得られることを見出している(スキーム1)³⁾。

この今本らによる報告は、供与能と逆供与能を有する化合物をホウ素原子に連結させることにより、その原子上の空軌道と非共有電子対を一挙に安定化させることで、ボリルアニオンを安定化できるという指標を示すも

Scheme 1 Nucleophilic substitution by phosphine-boran complex.⁴⁾

のであった。

その後、*N*-ヘテロ環カルベン(NHC)が遷移金属のこれまで隠れていた性質を露にすると注目されて、様々な錯体の合成が報告されるとともに、ボリルアニオンの安定化にも効果的に機能するとして利用されてきた。その先駆的な報告として、2010年、Braunschweigらは、ペンタフェニルボロール誘導体3をKC₈で還元することにより、ボリルアニオンを発生させて、その結晶を単離することに成功している(スキーム2)⁵⁾。なお、ホウ素原子上の非共有電子対はカルベン配位子への逆供与による安定化に加え、ボロールの芳香族安定化も寄与していると推測される。

Braunschweigらは、ボリルアニオンの単離報告に続

Scheme 2 Isolation of NHC-boryl anion complex.

き、*N*-ヘテロ環カルベンによる安定化の方法をポリレンに拡張する検討を報告した。すなわち、2011年に、イミダゾール-2-イリデン-ジクロロボラン錯体 **5** を THF 中でナトリウムナフタレニドを作用させることにより、ナフタレンとの付加環化体であるポリラン **6** を収率 88% で得ている (スキーム 3)⁶⁾。この結果は、ポリレンの発生を示唆するものであると Braunschweig らは述べている。一方で、ラジカル機構により反応が進行したという可能性も Curran らにより提唱されており⁷⁾、今も活発に議論が行われている。

Scheme 3 Preparation of a borirane from NHC-borane complex.

Bertrand, 金城らは、Braunschweig らのポリレンに関する報告と同時期に環状アルキルアミノカルベン (CAAC) を 2 分子用いて安定化させることにより、ポリレンを単離することに成功している。すなわち、環状アルキルアミノカルベン-ボラン錯体 **7** にトルエン中で KC_8 を作用させることにより、収率 33% でポリレン **8** を得ている (スキーム 4)⁸⁾。この際、錯体 **7** に 1 モル量の環状アルキルアミノカルベンを添加して還元処理した場合には収率が低下したこと (8%)、このポリレン発生のメカニズムの詳細にも興味をもたれる。

Scheme 4 Preparation of bisCAAC-borylene complex.

こうして合成されたポリレン **8** は、室温においても単離できるほど安定であり、1 当量の酸を添加した酸性条件下においてもこの構造を損なうことなく、さらにホウ素原子がプロトン化された化合物が収率 89% で得られる (スキーム 5)。

以上、本稿ではホウ素の不安定化学種を供与・逆供与

Scheme 5 Protonation of bisCAAC-borylene complex.

により安定化させることで合成に利用したり、さらには単離も可能となってきた現状を紹介した。この戦略や遷移金属とホウ素の結合形成とは別の方法も、山下、野崎らにより報告されている (スキーム 6)⁹⁾。この化学種は、隣接する両窒素原子からホウ素原子への電子の非局在化により、ホウ素原子上の空軌道に電子が充填されたことで、ポリルアニオンの安定化しているものと推測される。こういった戦略に基づくポリルアニオンの単離・利用法については、すでに本誌に総説がまとめられている¹⁰⁾。

Scheme 6 Isolation of boryl anion via an isoelectronic analog of stable *N*-heterocyclic carbene.

文 献

- 1) H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, A. Schneider, *Chem. Rev.*, **110**, 3924 (2010)
- 2) R. W. Auten, C. A. Kraus, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 3398 (1952)
- 3) T. Imamoto, T. Hikosaka, *J. Org. Chem.*, **59**, 6753 (1994)
- 4) 本稿ではホウ素原子の電子状態を明確に表現するため配位結合とアニオン種をルイス構造式で表記し、また原著に記されていない共鳴構造を一部併記した。
- 5) H. Braunschweig, C. Chiu, K. Radacki, T. Kupfer, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **49**, 2041 (2010)
- 6) P. Bissinger, H. Braunschweig, K. Kraft, T. Kupfer, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **50**, 4704 (2011)
- 7) D. P. Curran, A. Boussoumière, S. J. Geib, E. Lacôte, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **51**, 1602 (2012)
- 8) R. Kinjo, B. Donnadieu, M. A. Celik, G. Frenking, G. Bertrand, *Science*, **333**, 610 (2011)
- 9) Y. Segawa, M. Yamashita, K. Nozaki, *Science*, **314**, 113 (2006)
- 10) M. Yamashita, K. Nozaki, *J. Synth. Org. Chem., Jpn.*, **68**, 359 (2010)

(2012 年 4 月 7 日受理)

重田雅之 東京工業大学大学院理工学研究科有機・高分子物質専攻 特任助教、戦略的イノベーション創出推進プログラム (JST) 博士 (理学) [所属研究室教授] 渡辺順次、小西玄一 [経歴] 2005 年東京工業大学理学部化学科卒業、2010 年東京工業大学大学院理工学研究科博士課程単位取得退学 (鈴木啓介教授)、同年 10 月より現職、2011 年博士 (理学)。[研究テーマ] 有機合成、光有機化学。[連絡先] e-mail: mshigeta@polymer.titech.ac.jp