

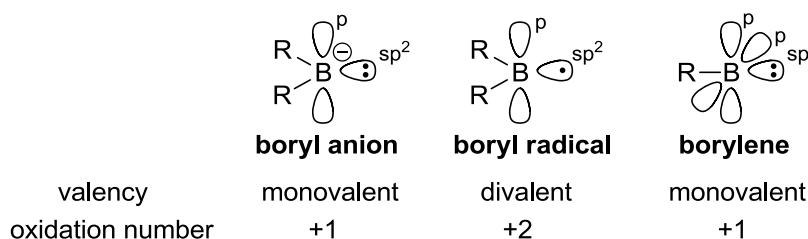
博士論文（要約）

Synthesis and Property of Low-Oxidation  
State Boron Compounds  
(低酸化数ホウ素化合物の合成と性質)

荒巻 吉孝

## 1. General Introduction

ホウ素は13族の元素であり最外殻電子を3つ持っているため、その酸化数は中性状態で多くの場合3となる。酸化数3のホウ素化合物は、ヒドロホウ素化に用いられるボランや鈴木–宮浦クロスカップリング反応に用いられるアリールボロン酸など合成化学において有用な試薬である。ホウ素化合物は中性状態で空のp軌道をもつこと、ホウ素の電気陰性度が小さくホウ素を含む結合ではホウ素が正に分極することにより、合成化学的にはホウ素化合物は求電子剤として働くことが多く、含ホウ素化合物を合成する手法が非常に限られている。これは周期表でホウ素の隣に位置する炭素が、炭素上の置換基によって求電子剤としても求核剤としても働き、多くの合成反応が知られているのと対照的である。その中で、低酸化数炭素である炭素アニオンは多くの単離例があり求核剤として広く合成化学に応用されている。また炭素ラジカル、カルベンも単離され、その独自の反応性により多くの有機反応に応用されている。一方、これら低酸化数炭素に対応する低酸化数ホウ素化合物であるホウ素アニオン、ホウ素ラジカル、ボリレンの合成、単離例は非常に限られている。これらの化合物はホウ素上に非共有電子対、もしくは不対電子を持つため通常の求核的な酸化数3のホウ素化合物とは異なる反応性を示すことが期待されており、これらの化学種を容易に取り扱うことができるようになればホウ素化合物の合成法が大きく広がる。最近、野崎らは最初の単離可能なボリルアニオン等価体であるボリルリチウムを合成し、これがハロゲン化アルキル、カルボニル化合物、金属塩化物に対して求核剤として働くことを報告した。また **Bertrand** らはルイス塩基として2つのカルベンが配位した安定なボリレンの合成し、これがブレンステッド塩基として働くことを報告している。この他にも幾つかの低酸化数ホウ素化合物の合成、単離例はあるがその例は未だ限られている。そこで本研究ではこれら低酸化数ホウ素化合物の合成研究と性質、およびその反応性について系統的に研究を行った。本論文はリチウムボリルトリハイドロボラートの合成と性質およびその反応性(Chapter 2)、ボリルアニオンと水素分子の反応(Chapter 3)、含ホウ素複素環ラジカルの合成と性質およびその反応性(Chapter 4)、および塩基安定化ボリレンの合成研究(Chapter 5)から成る。



**Figure 1.** Boryl anion, boryl radical, and borylene

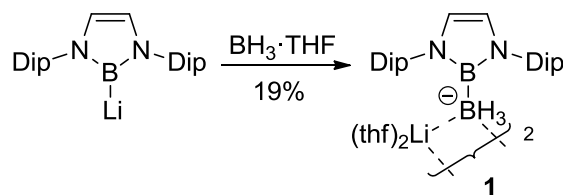
## 2. Boryltrihydroborate: Synthesis, Structure, and Reactivity

単離可能なボリルアニオン等価体であるボリルリチウムが発見されて以降、ボリルリチウムはアルキルハライドやカルボニル化合物、金属ハロゲン化物に求核的に反応し、ボリル基が置換した生成物を与えることが明らかにされた。一方でボリルリチウムのホウ素中心への求核攻撃は最近報告された三フッ化ホウ素エーテル錯体への求核攻撃を除き報告例がない。そこで本研究ではボリルリチウムとボランとの反応を検討しリチウムトリハイドロボラートの合成を試みた。

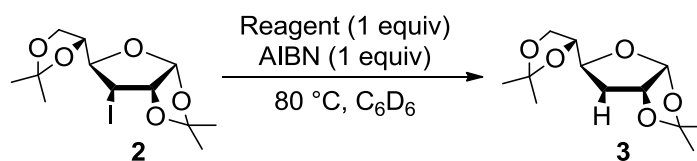
有機合成の観点からリチウムトリハイドロボラートは有用なヒドリドおよびラジカル還元剤であることが予想される。一般的にボラート上のヒドリドの求核性はホウ素上の置換基によって大きく影響を受ける。つまりσ電子供与能の高いボリル基をホウ素上に導入すれば、ホウ素上のヒドリドの求核力が高くなることが期待できる。またラジカル水素源としての能力は一般的に水素－元素間の結合エネルギーに依存する。例えば、含窒素複素環カルベン(NHC)が配位したボラン(IPr-BH<sub>3</sub>)の結合解離エネルギーは 80 kcal/mol と比較的弱く、実際にラジカル水素源として働くことが報告されている。価電子数を数えるとボリルリチウムは NHC と同電子構造にあるため同様にボリル基が置換したボラートはラジカル水素源として働くことが期待される。

ボリルリチウムとボラン－THF 錯体を反応させると目的とするリチウムトリハイドロボラート **1** を収率 19% で得た(Scheme 1)。この化合物は結晶中、リチウムカチオンによって架橋された二量化構造をとることを X 線結晶構造解析により明らかにした。またこの二量化構造は溶液中でも保たれているであろうことを <sup>1</sup>H, <sup>11</sup>B, <sup>7</sup>Li の各種 NMR により確認した。<sup>1</sup>H NMR 中、リチウムトリハイドロボラート **1** のヒドリドのシグナルは−0.96 ppm に観測され、IPr-BH<sub>3</sub> の 0.50 ppm に観測されるシグナルと比べ低磁場シフトしていた。これはボリル基の高いσ電子供与能によりヒドリドがより電子豊富になったためであると考えられる。

Scheme 1. Synthetic scheme of lithium boryltrihydroborate.



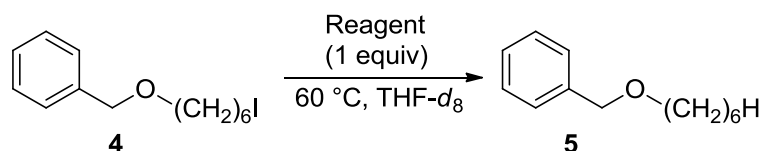
得られたリチウムトリハイドロボラート **1** は実際にラジカル水素源、ヒドリド源として高い活性を示した。AIBN 存在下、このラジカルはかさ高い第二級ヨウ化アルキル **2** を還元し第2級ヨウ化アルキル **3** を 78% の転化率で与えた。一方で  $\text{LiBH}_4$  を用いた場合反応は全く反応せず、IPr-BH<sub>3</sub> を用いた場合の転化率は 37% と低かった。これらの結果はリチウムトリハイドロボラート **1** がラジカル水素源として高い反応性を示すことを見出した。



entry	reagent	time	conv <b>2</b>	yield <sup>b</sup>
1	<b>1</b>	2 h	78%	73%
2	LiBH <sub>4</sub>	2 h	~0%	–
3	IPr-BH <sub>3</sub>	2 h	37%	65%

b) isolated yield of **2** and **3**

さらにリチウムトリハイドロボラート **1** は第一級ヨウ化アルキル **4** を還元し、アルカン **5** を収率 75% で与えた。この反応は LiBH<sub>4</sub> の反応が 5 時間で終了したのに較べて遅い結果であったが、IPr-BH<sub>3</sub> による還元には比べると非常に速いものであった。したがってリチウムトリハイドロボラートはラジカル水素源としても高い反応性を有していることを見出した。



entry	reagent	time	conv <b>4</b>	yield <b>5</b>
4	<b>1</b>	28 h	>95%	75%
5	LiBH <sub>4</sub>	5 h	>95%	72%
6	IPr-BH <sub>3</sub>	28 h	29%	92% <sup>a</sup>

a) combined yield of **4** and **5**

### 3. Reactions of Boryl Anions as a Nucleophile toward Molecular Dihydrogen

低酸化数遷移金属錯体による水素－水素結合の開裂は古くから酸化的付加として知られている。最近、典型元素中心による水素－水素結合の開裂反応も報告されつつあるがその多くは低酸化数高周期典型元素によるものである。また炭素中心に着目すると古くからアルキルリチウムは水素と反応しアルカンと水素化リチウムを与えることが知られており、最近ではアミノアルキルカルベンによる水素－水素結合の開裂も報告されている。これらの例は、低酸化数化合物は水素－水素結合を開裂する可能性を持っているということを示しており、低酸化数ホウ素化学種であるボリルアニオンも水素－水素結合を開裂できる可能性を示している。

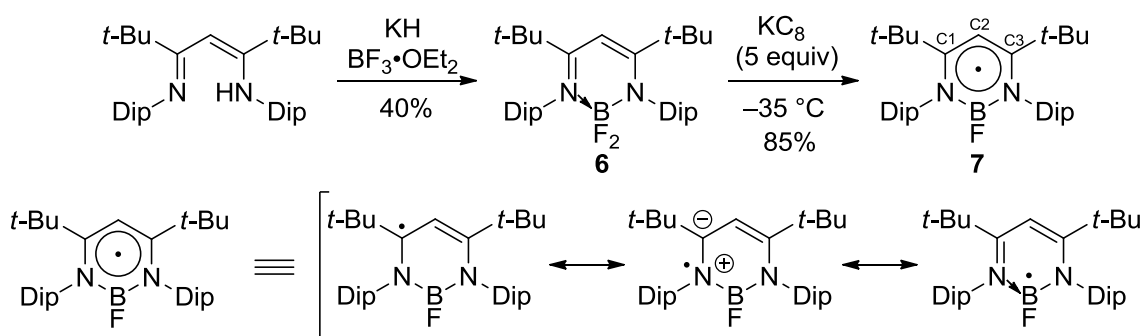
水素分子とボリルアニオン等価体であるボリルリチウムは反応した。この反応速度オクチルリチウムやアミノアルキルカルベンのそれと比べて非常に速く、ボリルアニオンの高い求核性を示している。

#### 4. A *B*-heterocyclic Radical: Synthesis, Structure, and Reactivity

これまでに分光学的に観測もしくは単離されたホウ素ラジカルは例が少ない。これは中性のボリルラジカルは5つしか価電子を持っておらず、価電子を7個もつ同じ第二周期元素である炭素ラジカルや窒素ラジカル、酸素ラジカルに比べて電子が不足していて不安定であるからである。現在までにホウ素中心ラジカルを単離する方法は2つ知られている。1つ目は中性のホウ素化合物を還元してアニオン性ボリルラジカルとする方法である。2つ目はルイス塩基を中性のホウ素ラジカルに配位させて塩基安定化ボリルラジカルとする方法である。これらの例のうち前者は比較的合成・単離例があるが、後者の例は非常に少ない。そこで本章では新規な塩基安定化ボリルラジカルを合成し、それをラジカル反応に応用することを目指した。

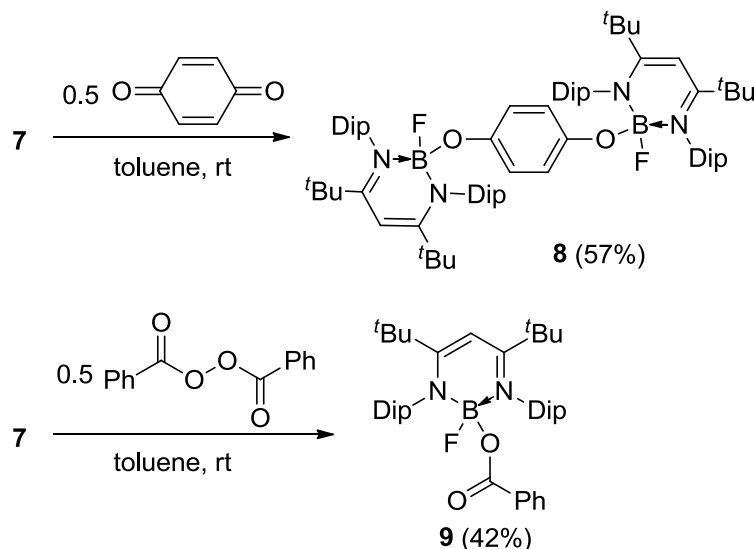
塩基安定化ラジカルの前駆体として、 $\beta$ -ジイミナートが配位したジフルオロボラン **6** を合成した。この前駆体を  $\text{KC}_8$  を用いて還元すると NMR 不活性な赤色の化合物が得られ、ESR 測定と単結晶 X 線構造解析によりラジカル **7** であることが確認された (Scheme 2)。このラジカルは  $g$  値は 2.002 であり一般的な有機ラジカルの範囲の値であった。X 線結晶構造解析によるこのラジカル **7** のホウ素は  $\text{sp}^2$  混成軌道であり、ホウ素を含む6員環は平面構造をとっていた。DFT 計算によりスピン密度を見積もると、C1, C3 が 0.517、C2 が -0.233、N が 0.075、B が -0.008 となり、これらの値は ESR 測定により得られた超微細結合定数 ( $A_{\text{H}} = 17.4 \text{ MHz}$ ,  $A_{\text{N}} = 4.1 \text{ MHz}$ ) と良い一致を示した。DFT 計算ではホウ素上の電子密度はほぼ 0 であったが ESR 測定によると、ホウ素中心ラジカルへの寄与が小さいながらも観測された ( $A_{\text{B}} = 7.2 \text{ MHz}$ )。それゆえ、このラジカルはアリルラジカル、窒素ラジカル中心のイリド型ラジカル、塩基安定化ボリルラジカルの3つを共鳴構造として持つことが分かった。

**Scheme 2.** Synthetic scheme of a *B*-heterocyclic radical and its resonance structures



またラジカル **7** の反応性を調べるためにパラベンゾキノン、過酸化ベンゾイルとの反応を行った。その結果、このラジカルはホウ素上の電子密度が低いにも関わらずホウ素-酸素結合を生成を伴う生成物 **8,9** を与えた。これは炭素、窒素周りが嵩高い置換基に覆われているため比較的立体的に空いているホウ素中心でボリルラジカルとしての反応性を示したものと考えられる。

**Scheme 3.** The reaction of **7** with *p*-benzoquinone and benzoyl peroxide

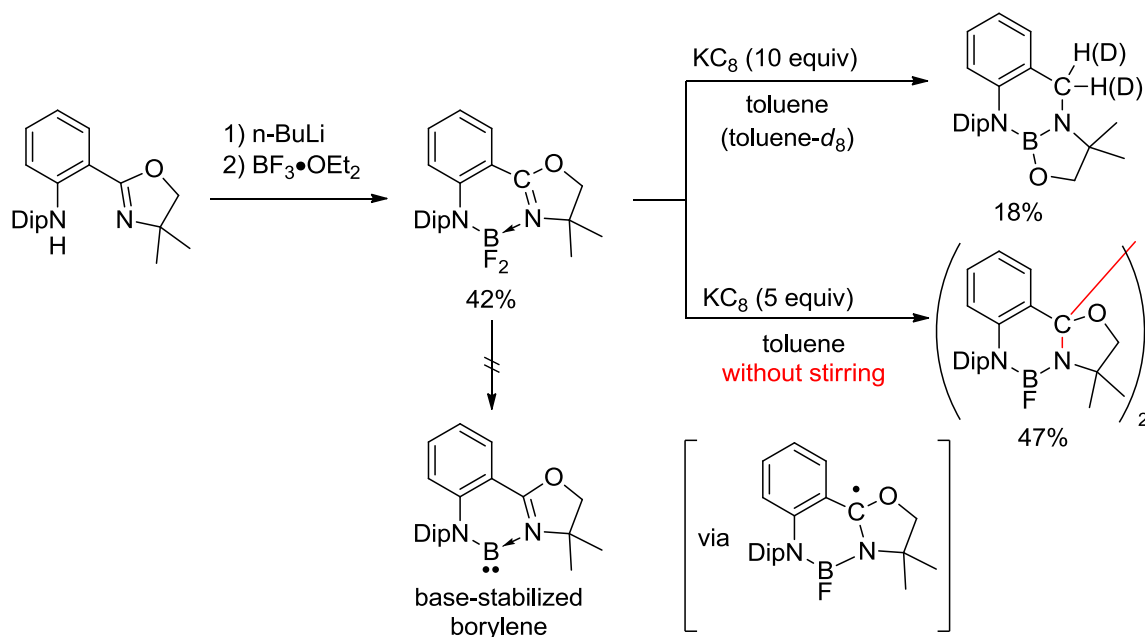


## 5. Synthetic Studies on Two-Coordinate Base-Stabilized Borylene

ボリレンは共有結合を1つ、非結合電子を2つもつ中性のホウ素化学種であり、炭素におけるカルベンに対応する化学種である。ボリレンは反応活性種として知られており、極低温下、マトリックス分離法を用いて IR により観測された例があるのみである。ここでルイス塩基をボリレン中心に配位させれば塩基安定化ボリレンとなる。最近アルキルアミノカルベンが2つ配位した三配位塩基安定化ボリレンが唯一の単離例として報告されている。しかしこのボリレンは非共有電子対を持つにも関わらずルイス塩基として働かず、ブレンステッド塩基としてのみ働く。これはボリレン中心が嵩高いカルベン配位子に覆われているためであると考えられる。そのためルイス塩基としてのボリレンの応用を考えると、二配位塩基安定化ボリレンの方がよりホウ素中心の立体が空いているため望ましいといえる。また二配位塩基安定化ボリレンの合成、単離を行うこと自体前例がないものであり、その合成、単離を行うことは基礎化学の観点からも重要な研究である。

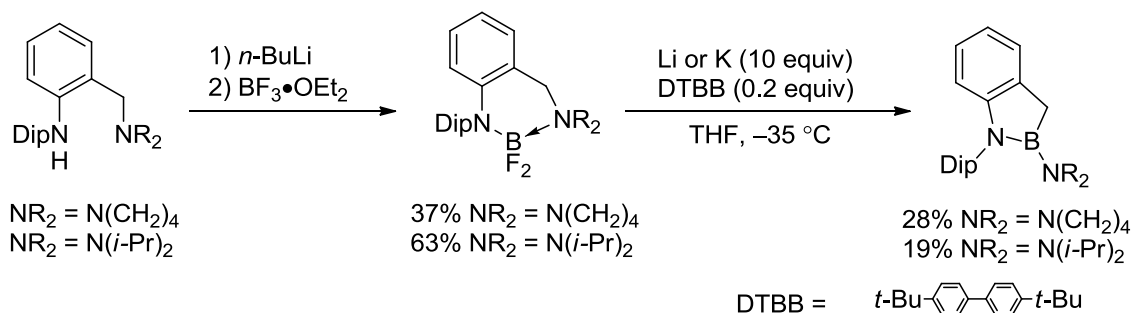
オキサゾリンが分子内で配位したジフルオロボランを二配位塩基安定化ボリレンの前駆体として合成した。10当量の  $\text{KC}_8$  を用いて還元を行うと目的とする二配位塩基安定化ボリレンは得られず、配位子の炭素－酸素結合の開裂とホウ素－酸素結合の生成を伴う転位生成物を与えた。5当量の  $\text{KC}_8$  を用いて還元を行うとベンジル位で二量化した生成物が得られた (Scheme 4)。このことからベンジルラジカルがこれらの反応の中間体であることが予想される。したがって二配位塩基安定化ボリレンを合成するためにはホウ素－フッ素結合が開裂した後に生じる安定なベンジルラジカルの生成を抑制することが必須となる。

**Scheme 4.** Synthesis and reduction of oxazoline-coordinated difluoroborane



そこでベンジルラジカルの生成を抑制するため、窒素－炭素二重結合を窒素－炭素単結合に変えたりガンドを検討した。そのような配位子として新たに側鎖に第三級アミンをもつ嵩高い二座配位子を設計・合成し、これら配位子をもつジフルオロボランを二配位塩基安定化ボリレンの前駆体として合成した。これら前駆体を還元すると六員環から五員環に転位した生成物をそれぞれ与えた (Scheme 5)。

**Scheme 5.** Reduction of trialkylamine-coordinated difluoroborane



## 6. Summary

以上の成果は低酸化数ホウ素化合物について系統的に研究を行ったものである。第二章と第三章ではボリル置換基の高い $\sigma$ 電子供与能、および高い求核性をカルベンと比較することで明らかにすることでボリルアニオンの性質の解明に貢献した。第四章では新規含ホウ素複素環ラジカルを合成し、その共鳴構造および反応性について詳細に明らかにした。新規のホウ素ラジカルを見出したことはホウ素化学の発展に十分貢献した成果である。第五章では二配位塩基安定化ボリレンの合成研究を行った。目的とする二配位塩基安定化ボリレンは得られなかったが、新規のラジカルを

中間体とする転位反応を見出した。またホウ素－ハロゲン結合の還元的切断という手法がポリレンを合成するために有用な手法足りうることを明らかにし、ニ配位塩基安定化ポリレンの合成・単離に向けて 1 つのマイルストーンとなった成果である。

## 7. Publication List

- [1] Makoto Yamashita, Yoshitaka Aramaki, and Kyoko Nozaki  
“Reduction of base-stabilized difluoroboranes to induce rearrangement reactions”  
*New Journal of Chemistry*, **2010**, 34, 1774-1782.
- [2] Kyoko Nozaki, Yoshitaka Aramaki, Makoto Yamashita, Shau-Hua Ueng, Max Malacria, Emmanuel Lacôte, and Dennis P. Curran  
“Boryltrihydroborate: Synthesis, Structure, and Reactivity as a Reductant in Ionic, Organometallic, and Radical Reactions”  
*Journal of the American Chemical Society*, **2010**, 132, 11449-11451.
- [3] Yoshitaka Aramaki, Hideki Omiya, Makoto Yamashita, Koji Nakabayashi, Shin-ichi Ohkoshi, and Kyoko Nozaki  
“Synthesis and Characterization of B-Heterocyclic Radical and Its Reactivity as a Boryl Radical”  
*Journal of the American Chemical Society*, **2012**, 134, 19989-19992.
- [4] Nicole Dettenrieder, Yoshitaka Aramaki, Benjamin Wolf, Cécilia Maichle-Mössmer, Xiaoxi Zhao, Makoto Yamashita, Kyoko Nozaki, Reiner Anwander  
“Assessing the Brønsted Basicity of Diaminoboryl Anions: Reactivity toward Methylated Benzenes and Dihydrogen” *Submitted*.