

研究成果報告書

(国立情報学研究所民間助成研究成果概要データベース・登録原稿)

研究テーマ (和文) AB		低原子価ホウ素化合物「ボリレン」の合成と触媒化学への応用			
研究テーマ (欧文) AZ		Synthesis of low-valent boron compound "borylene" and its application to catalysis			
研究氏 代表名 者	カカナ CC	姓)ヤマシタ	名)マコト	研究期間 B	2008 ~ 2009 年
	漢字 CB	山下	誠	報告年度 Y	2010年度
	ローマ字 CZ	YAMASHITA	MAKOTO	研究機関名	東京大学
研究代表者 CD 所属機関・職名		東京大学大学院工学系研究科・講師			
<p>概要 EA (600 字~800 字程度にまとめてください)</p> <p>背景及び目的：ボリレンは原子価が 1 の中性のホウ素化学種であり、不対電子一対と空の p 軌道を有する、非常に不安定な化学種である。計算化学によりボリレンは気相中で安定に存在しうると示唆されており、実際にその発生が確認されているものの、これを単離した例はない。一方、ボリレンにルイス塩基を配位させるとカルベンと等電子構造になり、ある程度の安定化を受けると予測される。しかしこの塩基安定化ボリレンも単離された例はなく、ボリル錯体における配位子の変換反応によって塩基安定化ボリレン錯体として単離された例があるのみである。本研究ではこの塩基安定化ボリレンを合成・単離し、遷移金属触媒反応の配位子として応用することを目的とした。</p> <p>問題点：塩基安定化ボリレンは低配位化合物であるため容易に二量化を起こして塩基安定化ジボレンになると予測される。実際に含窒素複素環カルベン(NHC)が配位した <math>BBr_3</math> を還元することで塩基安定化ジボレンが合成されており、この二量化を防ぐことが塩基安定化ボリレンの合成の鍵となる。</p> <p>解決方法：上記の二量化を防いで塩基安定化ボリレンを合成するため、これと等電子体である NHC の合成に倣い、(1) <math>\pi</math> 供与性の窒素原子とホウ素の空の p 軌道の相互作用による熱力学的な安定化、および(2) 二量化を防ぐための嵩高い置換基の導入による速度論的な安定化を利用することとした。また塩基安定化ボリレンと等電子体であり、同じ酸化状態を持つボリルアニオンの合成法に倣い、ジハロボランのホウ素-ハロゲン結合を還元的に切断して塩基安定化ボリレンを合成することとした。</p> <p>研究方法と結果：上記の二つの条件を満たすような分子として、分子内に電子供与性の高いオキサゾリン部位とかさ高いジアリールアミド部位を有する二座配位子を設計し、これを有するジフルオロボランを還元することで目的の塩基安定化ボリレンを合成することを試みた。その結果、塩基安定化ボリレンを得ることは出来なかったが、新しい骨格転位反応が進行して生成した化合物が得られた。この還元反応を重水素化溶媒中に行うとベンジル位が重水素化された化合物が得られ、また攪拌を行わない拡散律速条件下で反応を行うとベンジル位で二量化した別の化合物が得られたことから、ラジカル中間体を経由して転位が進行していることを明らかにした。目的の塩基安定化ボリレンが得られずこのような転位反応が進行したのはベンジル位にラジカルが安定に存在しうることが問題であると現在のところ考察している。これを踏まえた新しい分子デザインにより、継続的な検討を続けていく予定である。研究結果は論文として発表した。</p>					
キーワード FA	ホウ素	低原子価	触媒	配位子	

(以下は記入しないでください)

助成財団コード TA					研究課題番号 AA							
研究機関番号 AC					シート番号							

発表文献（この研究を発表した雑誌・図書について記入して下さい）									
雑誌	論文標題 GB	Reduction of Base-Stabilized Difluoroboranes to Induce Rearrangement Reactions							
	著者名GA	M. Yamashita, Y. Aramaki, K. Nozaki	雑誌名GC	New Journal of Chemistry					
	ページGF	Advanced Article DOI: 10.1039/c0nj00363h	発行年GE	2	0	1	0	巻号GD	34
雑誌	論文標題 GB								
	著者名GA		雑誌名GC						
	ページGF	~	発行年GE					巻号GD	
雑誌	論文標題 GB								
	著者名GA		雑誌名GC						
	ページGF	~	発行年GE					巻号GD	
図書	著者名HA								
	書名HC								
	出版者HB		発行年HD					総ページHE	
図書	著者名HA								
	書名HC								
	出版者HB		発行年HD					総ページHE	

#### 欧文概要EZ

**background and purpose:** Borylene is a neutral boron compound having monovalent state, a lone pair of electrons, and a vacant p-orbital. Theoretical chemistry suggested that borylene could exist in gas phase and generation of borylene was observed, however, there has been no report on its isolation. On the other hand, coordination of Lewis base to borylene may lead to a stabilization because the base-stabilized borylene can be considered to be isoelectronic to carbene. But this base-stabilized borylene has also never been isolated although there were several examples of transition metal complexes possessing base-stabilized borylene, synthesized by a reaction of boryl ligand. The aim of this research is synthesis and isolation of base-stabilized borylene and its application to catalysis.

**strategy:** Base-stabilized borylene is low-coordinate compounds, therefore, one can expect that it would easily be dimerized to form the corresponding base-stabilized diborene. In fact, there has been an example for synthesis of base-stabilized borylene by a reduction of NHC-coordinated  $BBr_3$ . To prevent this type of dimerization, the following two strategies were utilized as the successful syntheses of NHCs (1) thermodynamic stabilization by p-p interaction between boron and nitrogen atoms, (2) kinetic stabilization by using bulky substituents.

research results: We have designed a new difluoroborane molecule having an oxazoline donor and a bulky diarylamido moiety as a precursor of base-stabilized borylene. Reduction of this difluoroborane did not give any desired base-stabilized borylene, instead, a compound formed through a new rearrangement reaction. The same reduction in deuterated solvent gave the corresponding deuterated product at benzylic position. Reduction in diffusion controlled condition without any stirring afforded a dimerized product at benzylic position. Therefore, we could conclude this reaction proceeded through a radical mechanism. Existence of stable radical intermediate at benzylic position would be a problem for the formation of base-stabilized borylene. Now the research is still going with a new design of the precursor. All the above results has been published.