

報告番号	甲 第 13246 号
------	-------------

主 論 文 の 要 旨

論文題目 **Synthesis and Property of Diborane(4)
Dianion and Its Transition Metal
Complexes**
(ジボラン(4)ジアニオンとその遷移金属錯
体の合成と性質)

氏 名 秋山 世治

論 文 内 容 の 要 旨

Chapter 1. General Introduction

ホウ素はその電子欠損性と低い電気陰性度から、これを含む化合物は同周期の炭素や窒素の化合物とは著しく異なる性質を示す。一例として、炭素や窒素間の多重結合は安定に取り扱うことが可能だが、ホウ素間の多重結合は空の p 軌道の存在により不安定であり、かつては合成することが困難であった。近年、かさ高い N-ヘテロ環状カルベン(NHC)をホウ素上の空の p 軌道に配位させ、安定化する手法によってホウ素間二重結合、三重結合の合成、単離が盛んに行われてきた。こうした一連の研究により、NHC 配位ホウ素間多重結合の性質が徐々に明らかになってきている。

一方で、B-B 単結合を持つジボラン(4)分子を 2 電子還元することで、ジアニオン性のホウ素間二重結合が合成可能であること 1990 年代より知られている。しかしこのタイプの化合物の合成例はわずかであり、そのアニオン性ホウ素間二重結合の性質や反応性について調査している研究は数例である。本研究では、このような背景のもと、アニオン性のホウ素間二重結合をもつジボラン(4)ジアニオンの性質と反応性、およびホウ素間二重結合と遷移金属との相互作用について解明することを目的とした。

Chapter 2. Synthesis and Reactivity of Diborane(4) Dianions

アニオン性のホウ素間二重結合は、その負電荷によって求核性をもつことが期待できる。これは本来、電子欠損性を有するため求電子剤となるホウ素化学種の極性転換に相当する。

しかし、アニオン性ホウ素間二重結合がこうした求核性を示した報告は一例しかない。本章では、ジアニオン性のホウ素間二重結合をもつジボラン(4)ジアニオンの合成、性質およびその反応性について明らかにした。既報のテトラアリアルジボラン(4)の金属リチウムおよびマグネシウムによる二電子還元により、ジアニオン性のホウ素間二重結合をもつジボラン(4)ジアニオンのリチウムおよびマグネシウム塩を合成した。DFT 計算から HOMO はホウ素間の π 軌道に相当することが明らかになり、電気化学測定によってそのエネルギー準位が有機化合物としては非常に高いことを示した。また溶媒を変えながら紫外可視吸収スペクトルを測定することで、リチウムカチオンとホウ素間二重結合との相互作用に依存して遷移に関わる軌道エネルギーが変動し、ソルバトクロミズムが生じることを明らかにした。さらに塩化メチレンとジボラン(4)ジアニオンのリチウム塩の反応で、塩化メチレンに対してホウ素置換基が二回求核攻撃したと考えられるジボリルメタンが得られた。これはアニオン性のホウ素間二重結合が、2 当量の求核性ホウ素アニオンの合成等価体として作用したと考える事ができるため、ホウ素間二重結合の新しい反応性を明らかにしたと言える。

Chapter 3. Complexes Bearing a Diborane(4) Dianion Ligand

アルケンの炭素間二重結合が遷移金属に配位する際の結合様式は、金属に対してアルケンが π 電子を供与すると同時に、金属中心からアルケンの π^* 軌道に電子が逆供与される Dewar-Chatt-Duncanson モデルによって理解される。しかし、ホウ素間二重結合と金属の相互作用についても同じ結合様式で理解できるかどうかは知られていなかった。本章では、前章で合成した二重結合を有するジボラン(4)ジアニオンと銅錯体との反応によって対応する銅錯体を合成し、その配位子-金属間の結合相互作用を解明した。銅錯体とジボラン(4)ジアニオンの反応により、3 種類のジボラン(4)ジアニオンの π 錯体を得た。これらの分子構造では、錯形成前に比べホウ素間距離はいずれも伸長していることから、ホウ素間二重結合の銅中心に対する電子供与により、ホウ素間 π 結合次数の低下が起きていることを明らかにした。さらに DFT 計算によってホウ素上の π^* 軌道への逆供与が、同様のアルケン錯体に比べて有意に小さいことから、ホウ素間二重結合は金属に対する供与が支配的で、その逆供与の寄与は小さいことが分かった。また、ホウ素間二重結合の銅中心に対する電子供与能を、IR による銅上のシアノ配位子の伸縮振動の観測、および銅の内殻電子による X 線吸収スペクトル(XANES)によって推定した。ホウ素間二重結合の金属に対する配位能やその π 錯体の電子状態の解明は、遷移金属とホウ素の組み合わせによる有機化学の進展の基礎をなすものである。

Chapter 4. Diborane(5) Complex Formed by Diborane(4) Dianion

前章ではホウ素間二重結合を有するジボラン(4)ジアニオンと銅錯体の反応による錯形成を明らかにしたが、本章ではジボラン(4)ジアニオンとロジウム錯体との錯形成を行うことでジボラン(4)ジアニオン配位子がアニオン性ジボラン(5)配位子へと変換される反応を見い

だした。ジボラン(4)ジアニオンと 1 価のロジウム錯体との錯形成によって、アニオン性のジボラン(5)配位子を有するロジウム錯体が得られた。2つのホウ素上にはヒドリドが架橋しており、*o*-トリル基上のアリール C-H が切断され、アリール炭素がロジウムに配位していることから、そのアリール C-H の切断を経由して2つのホウ素上にヒドリドが転位したと考えられる。一方でDFT計算からは、ロジウム-ホウ素間の結合性相互作用はその大部分が、ホウ素上の σ 結合からロジウムのd軌道への電子供与によるものであることが明らかになった。ここでは、ジボラン(4)ジアニオン配位子が 1 価ロジウムへ配位して強く電子供与することで、C-H 結合切断反応が進行するほどロジウム原子上の電子密度が向上したと考える事ができ、ジボラン(4)ジアニオン配位子の新しい特徴を見いだしたと言える。

Chapter 5.

本章では、3章においてアニオン性ホウ素間二重結合の求核性の検証により合成されたジボリルメタンが、強い π 受容性置換基であるジアリールボリル基を2つ有することでそのメチレン基の酸性度が向上していることに着目し、これの脱プロトン化を経由した新規含ホウ素化合物合成を行った。ジボリルメタンを KHMDS で処理すると容易に脱プロトン化が進行し、ジボリルメチルアニオンのカリウム塩を生成した。このカリウム塩の X 線結晶構造解析を行ったところ、前駆体であるジボリルメタンに比べてホウ素-炭素間距離の短縮が見られ、2つのホウ素平面と中心の炭素平面が共平面を取っていた。これはカルボアニオン中心炭素上の孤立電子対が両側のホウ素置換基に対して非局在化していることに起因すると言える。このジボリルメチルカリウムに対して、さらにクロロボランを加えると求核置換反応が進行して、対応するトリボリルメタンを与えた。プロトン NMR において、ジボリルメタンのメチレン水素やトリボリルメタンのメチン水素は、通常のアルカンに比べて大きく低磁場シフトしており、ホウ素に炭素が置換した Bpin 類縁体と比べてもそのシフト幅が大きいことから、ホウ素上の空の p 軌道による負の超共役がはたらいていることがわかった。これらの結果はジアリールボリル基の電子的特徴を明確にしたという点で基礎化学的に重要な知見である。

Chapter 6.

本博士論文では、ジボラン(4)ジアニオンの合成および性質の解明、錯体化学における配位子としての利用、構造有機化学における重要な中間体であるカルボアニオンへの誘導、を通して、ホウ素化学における重要な知見を重ねることができたと言える。