化学

ホウ素アニオンの新しい合成法

Not just any old anion

野崎京子 2010年4月22日号 Vol. 464 (1136–1137)

ホウ素は「周期表の孤児」とよばれ、さまざまな特色ある化合物を作り出す。
例えば、周期表で右側の近隣元素と違って、ほとんどアニオン（負イオン）を形成しない。
今回、ホウ素アニオン（ボリルアニオン）を作る新しい手法が確立され、これによって、
今後、極めて珍しい錯体の合成が可能になるはずだ。

ホウ素とホウ素化合物の歴史は、長く、輝かしい。なかでも、ホウ素原子に有機基が結合した有機ホウ素化合物は、ほぼ間違いなく大きな注目を集めてきた。これらの化合物は、有機合成、特に炭素–炭素結合形成反応[1]における試薬として、多くの重要な役割を担う。

珍しい有機ホウ素化合物群として、比較的不安定な原子リングをもつボロールがある（図1a）。ボロールは、有機発光ダイオード用の新材料候補である。しかし、ボロールの合成方法は、かなり限られている[2,3]。このたび、Braunschweigら[4]は、ボロールアニオン（負イオン）の合成について *Angewandte Chemie* に報告した。ボロールアニオンは、意外な化学反応に関与するため、ほかのボロール化合物を合成する新しい道を開くかもしれない。

ホウ素は、周期表の2列目に属している。しかし、ホウ素アニオンの化学的性質は、その列のほかの *p* ブロック元素（フッ素、酸素、窒素、炭素）と異なっている。これらの原子は、例えば、フッ化リチウム中の F^-、水酸化リチウム中の OH^-、リチウムアミド中の NH_2^-、メチルリチウム中の CH_3^- というようにアルカリ金属塩中でアニオンを形成する。しかし、類似のホウ素アニオン R_2B^-（ボリルアニオンとして知られる。Rは水素または有機基）を含むアルカリ金属塩が直接観察されたことは、長い間なかった。

このアニオンを形成しにくいという変わった性質は、ホウ素が主族元素（周期表中の遷移金属以外の元素）の「オクテット則」を満たさないことに起因する。オクテット則は、最外（原子価）殻に8個の電子をもつ主族原子が特に安定だ、という法則である。したがって、これらの元素は、8個の価電子をもつ化合物またはアニオンを形成する傾向にある。フッ化物、水酸化物、アミド、メチルアニオンはそのよい例である。

しかし、ボリルアニオンのホウ素原子は、価電子を6個しかもたない。ボリルアニオンは、隣接原子から2個の電子を受け入れることによって、あるいはほかの化合物と錯体を形成することによって、この価電子不足という問題をうまく回避できる。証拠は間接的なものであるが、そのような錯体はいくつか報告されてきた[5-7]。単離・特性評価された最初のボリルアニオンは、4年前に報告されている[8,9]。この場合、アニオン性ホウ素原子は、隣接窒素原子からの電子供与によって安定化されていた。

Braunschweigらのボリルアニオン[4]は、全く異なる種類のものであり、π ボリルアニオンと表現されている。注目すべきことは、それがボロール環をもつことだ（図1b）。なぜボロールが非荷電分子ではなくアニオンとして安定化しうるのかを理解するためには、別の化学則、すなわち芳香族性に関する「ヒュッケル則」について検討する必要がある。この法則は、環状平面分子が芳香族になるためにもつべき π 電子の数に関する式を規定している。π 電子とは、π 結合（不飽和炭化水素の二重結合など）を形成する電子のことである。その式は $4n + 2$ であり、n はゼロまたは正の整数である。したがって、芳香族分子は、2個、6個、10個…の π 電子をもちうる。芳香族分子における π 電子の非局在化によって、これらの分子の熱力学的安定性が向上する。これは、芳香族安定化効果として知られる現象である。逆に、$4n$ 個（4個、8個、12個…）の π 電子をもつ環状平面分子は、不安定であり、反芳香族と表現される。

ボロールは、環のそれぞれの炭素から電子を1個ずつもらうため、4個の π 電子をもっている。したがって、反芳香族と考えられる。しかし、ボロールは、ホウ素原子上に空の電子軌道をもっている。その軌道が新たに2個の電子を獲得すれば、その結果できたボロールジアニオンは6個の π 電子をもつことになり、芳香族になる。そのようなボロールジアニオンは既知であり、金属原子をもつ錯体に組み入れられることが多かった[10-12]。

しかし、Braunschweigらのボロー

©2010 NPG Nature Asia-Pacific. All rights reserved

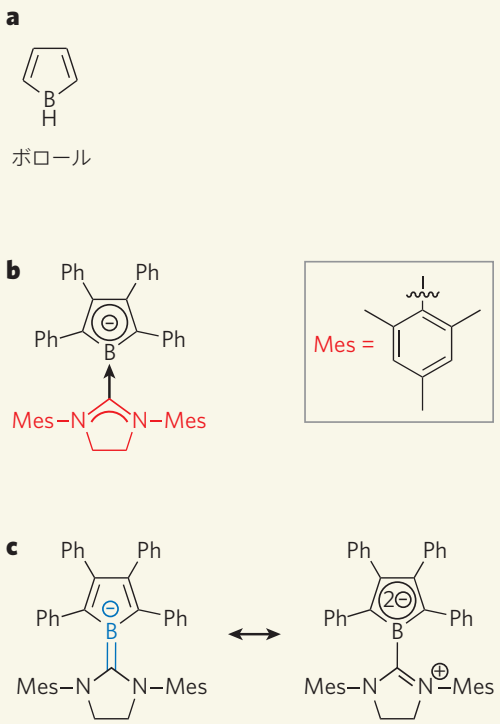

図 1. 安定なボロールアニオン。

a. ボロールは、炭素原子 4 個とホウ素原子 1 個と 2 つの C–C 二重結合を含む不飽和環系である。ボロール自体は本質的に不安定であり、単離されたことがない。B はホウ素。

b. Braunschweig ら[4]は、アニオン性ボロール含有錯体を単離して特性評価した。その錯体は、ボロールに孤立電子対を供与する（矢印）*N*- ヘテロ環カルベン（赤）の存在によって安定化されている。Ph はフェニル基。

c. そのアニオン性錯体中の電子は非局在化しているが、これらの「共鳴構造」は原子間で電子がどのように局在化しうるかを示している。両矢印は、錯体の実構造が共鳴構造の混成体であることを示している。左側の構造は、ボラタアルケン基（青）を含む。右側の構造では、2 つの負電荷がボロール環上に存在する。このことは、この共鳴構造では、ボロールが 6 個の π 電子をもつため芳香族となることを意味している。芳香族共鳴構造の存在は、錯体を安定化させるのに役立っている可能性がある。

ル[4]は、こうした慣例に逆らうものだ。なぜならそれは、モノアニオン、つまり新種のボリルアニオンだからである。このモノアニオンは π 電子を 5 個しかもっておらず、このため芳香族ボロールジアニオンほど安定ではない。しかし、この安定性の欠如を、*N*- ヘテロ環カルベンという化合物と錯体を形成することによって埋め合わせている（図 1b）。そのようなカルベンが、ほかのホウ素含有分子に 2 個の電子を供与することは既知である[13]が、カルベンがボロール種の安定化に使用されたのは初めてのことである。

Braunschweig らのボロール[4]の構造は、いくつかの異なる様式で描くことができ（共鳴構造として知られる；図 1c）、分子中の電子分布の説明に役立つ。これらの構造の 1 つは、ボラタアルケン基（負電荷をもつ炭素 – ホウ素二重結合）を含んでいる。ボラタアルケン基と求電子剤（正電荷部分を含む分子）は、通常、ボラタアルケン基の炭素原子と求電子剤が結合するように反応する。しかし、Braunschweig らは、彼らの化合物がホウ素原子のところでしか求電子剤と反応しないことを見いだした。したがって、そのボロールモノアニオンは、通常の極性が逆転したボラタアルケンの初の例である。

ボロールモノアニオンのもう 1 つの共鳴構造は、このボラタアルケンの反応性の逆転を説明するのに役立つかもしれない。この共鳴構造では、ボロール環が 2 つの負電荷を擁しているため（図 1c）、芳香族になる。化合物全体の電子構造は、起こりうる共鳴構造すべての混成体と考えられるので、Braunschweig らのボロールでは、ジアニオンを含む共鳴構造がその化合物の異常な安定性の一因となっている可能性がある。

Braunschweig らの化合物の化学的性質を探究するために、今後、多くの研究が必要であることは疑いない。おそらく、最も興味深いのは、ボロールモノアニオンが、合成困難なほかのボロール誘導体の合成に向けて、新たな道を開くかもしれないことである。もしそうなれば、おそらく最終的には、この魅力的な有機ホウ素化合物群の化学的性質を十分に理解できることになる。 ■

（翻訳：藤野正美）

野崎京子、東京大学大学院工学系研究科。

1. de Meijere, A. & Diederich, F. (eds) *Metal-Catalyzed Cross-Coupling Reactions* 2nd edn (Wiley, 2004).
2. Eisch, J. J., Galle, J. E. & Kozima, S. *J. Am. Chem. Soc.* **108**, 379–385 (1986).
3. Wakamiya, A., Mishima, K., Ekawa, K. & Yamaguchi, S. *Chem. Commun.* 579–581 (2008).
4. Braunschweig, H., Chiu, C.-W., Radacki, K. & Kupfer, T. *Angew. Chem. Int. Edn* **49**, 2041–2044 (2010).
5. Parsons, T. D., Self, J. M. & Schaad, L. H. *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 3446–3448 (1967).
6. Blumenthal, A., Bissinger, P. & Schmidbaur, H. *J. Organomet. Chem.* **462**, 107–110 (1993).
7. Imamoto, T. & Hikosaka, T. *J. Org. Chem.* **59**, 6753–6759 (1994).
8. Segawa, Y., Yamashita, M. & Nozaki, K. *Science* **314**, 113–115 (2006).
9. Segawa, Y., Suzuki, Y., Yamashita, M. & Nozaki, K. *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 16069–16079 (2008).
10. Loginov, D. A., Muratov, D. V. & Kudinov, A. R. *Russ. Chem. Bull.* **57**, 1–7 (2008).
11. So, C.-W., Watanabe, D., Wakamiya, A. & Yamaguchi, S. *Organometallics* **27**, 3496–3501 (2008).
12. Herberich, G. E., Wagner, T. & Marx, H.-W. *J. Organomet. Chem.* **502**, 67–74 (1995).
13. Walton, J. C. *et al. J. Am. Chem. Soc.* **132**, 2350–2358 (2010).

©2010 NPG Nature Asia-Pacific. All rights reserved