

23. 炭素の電子状態制御－フロンティア軌道の逆転と遷移金属元素に倣った酸化還元－

東京都立大学理学部化学科 教授 楠本 周平

概要

2 価中性化学種であるカルベンは価電子を 6 つ持つ不飽和化合物である。1991 年に窒素置換カルベンが窒素の π 電子供与により高い安定性を持つことが報告されて以来、カルベンの塩基性が着目され、幅広い分野で用いられてきた。一方で 13 族のホウ素が 2 つ置換したホウ素二置換カルベン(DiBorylCarbene 以下 DBC)は、従来の化学種とは真逆の『配位面内に空軌道を有する』化合物であると予想されてきた。本研究では DBC の設計、合成をおこない、またその反応性から炭素上の電子状態に対する知見を得た。具体的にはカルコゲン単体(酸素、硫黄、セレン、テルル)との反応により、元素ごとに異なる反応性を示すこと明らかにし、特に DBC のカルベン炭素の求電子性による特異な電子状態を実現した。さらに、DBC の等価体であるホウ素二置換カルベノイドを用いることで、DBC のホウ素アニオン付加体とみなすことのできる、ホウ素 3 置換炭素アニオンの合成も成功した。ホウ素の空軌道による電子求引によってアニオン性炭素が高い安定性を有していた。さらに、より安定で観測可能な DBC を目指し、6 員環構造を有するジボリルカルベノイドの設計合成もおこなった。6 員環 DBC が対応するカルベノイドから発生可能であり、低い準位の LUMO を有する、すなわち求核剤の攻撃に対してより安定であることを計算化学手法を用いて明らかにした。

結果および考察

(1) ジボリルカルベノイドと 16 族元素との反応

塩素置換ジボリルカルベノイドと過剰量の酸素、硫黄との反応では、カルベノイド炭素が脱離したフラン及びチオフェン誘導体が得られた(図 1)。また、過剰量のセレンとの反応においてはジボリルカルベン 2 つとセレン 5 原子が環状構造を形成した化合物が得られた。等量を制限した硫黄とセレンとの反応において、目的とするジボリルカルベン-カルコゲン会合体を得た(図 2)。ジボリルカルベンを 2 つ有する硫黄、セレン錯体の構造解析において、炭素-カルコゲン結合長の短縮が確認され(図 2 下)、ジボリルカルベンの高い電子求引性が確かめられた。

さらに想定外の成果として、セレン錯体の加熱によってジボリルカルベンの二量化が進行し、テトラボリルエチレンが生成することを明らかとした。得られたテトラボリルエチレンはホウ素上の空軌道が 4 つ全て中央のエチレン部位と共役していた。これは初めての完全共役テトラボリルエチレンである(図 3)。ホウ素上の空軌道との共役により、中央の炭素炭素間の π 反結合性軌道のエネルギー準位が低下していることが CV 測定、UV-vis 測定、理論計算から明らかとなった。

一方でテルル単体との反応では反応が非常に遅く、大過剰のテルル存在下 50℃ 2 週間の反応後再結晶をおこなうことで、ジボリルカルベン 2 つによって安定化されたトリテルリドジアニオンが得られた(図 4)。得られたトリテルリドにおける炭素-テルル結合長はこれまでに知られている炭素置換トリテルリドのものと比較して最も短く、高い炭素-テルル多重結合性が示された。

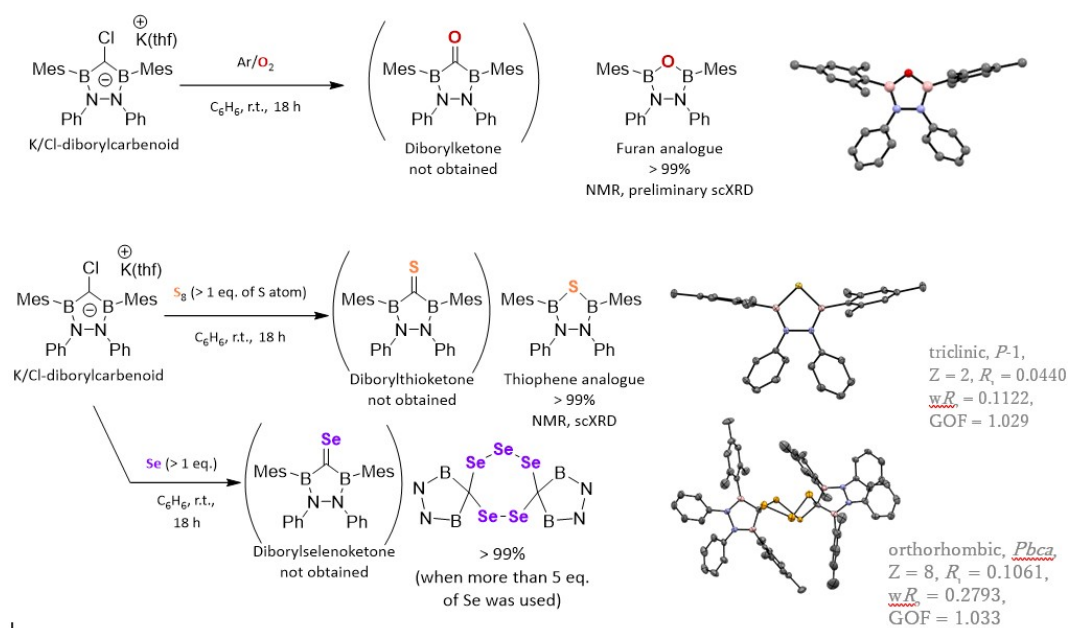


図 1. ジボリルカルベノイドとカルコゲン元素との反応による無機フラン、チオフェン生成

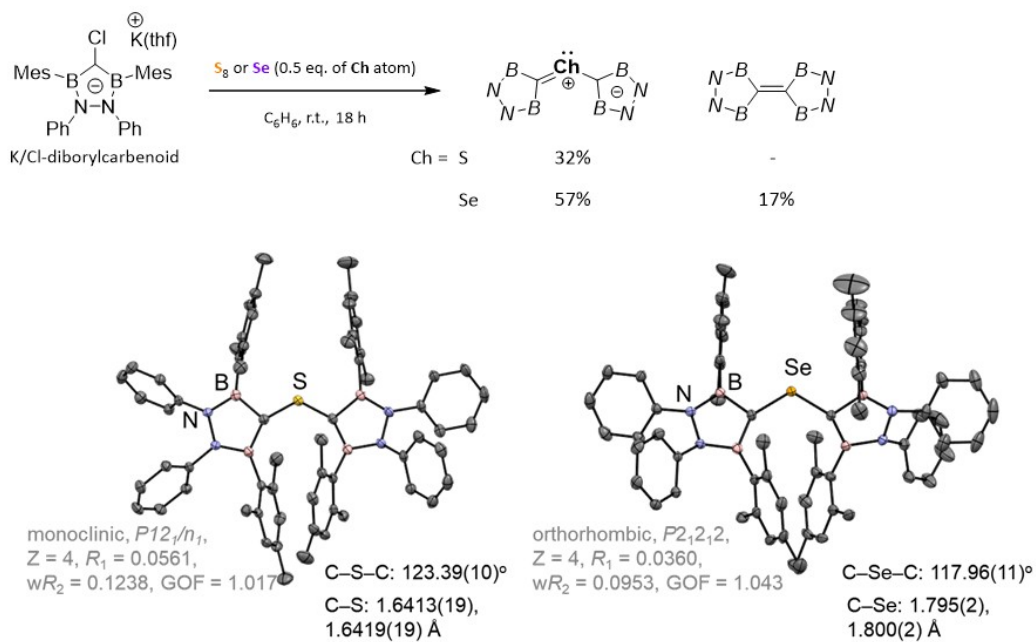


図 2. サルファ-、セレナ-アレンの合成と構造

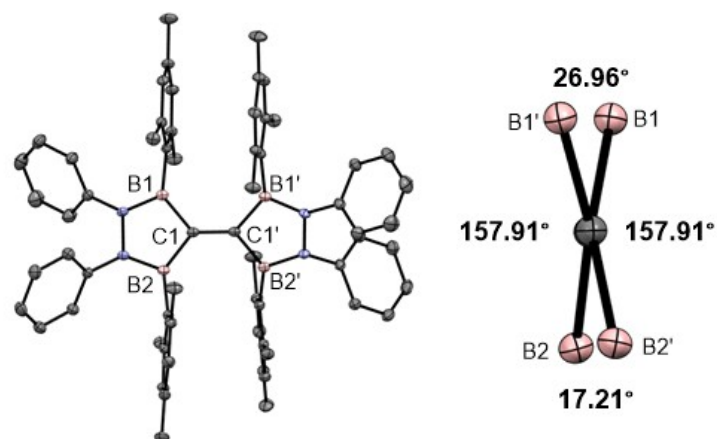


図 3. 完全共役テトラボリルエチレンの構造

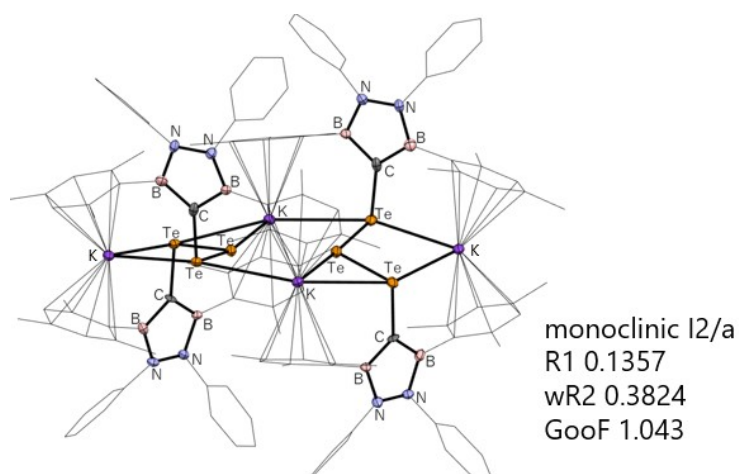


図 4. ジボリルカルベン置換トリテルリドのエックス線構造

(2) ホウ素アニオン導入によるホウ素 3 置換炭素アニオンの合成と性質

あらたな元素中心の導入として、ホウ素原子の導入をおこなった。塩素置換ジボリルカルベノイドに対しクロロボランを反応させ、続いて KC8 による還元をおこなうことで、ホウ素 3 置換炭素アニオンの合成に成功した(図 5)。これは初のホウ素 3 置換炭素アニオンの構造解析成功例である。得られたホウ素 3 置換炭素アニオンは結晶構造中で炭素ホウ素 2 重結合性が確認され、炭素上の負電荷が 3 つのホウ素上に非局在化していることが示唆された(図 6)。さらに、理論計算により、この炭素アニオンがジニトロメチルアニオンと同程度まで安定化されていることを明らかにした。ホウ素の π 電子受容性をうまく活かした基礎研究といえる。

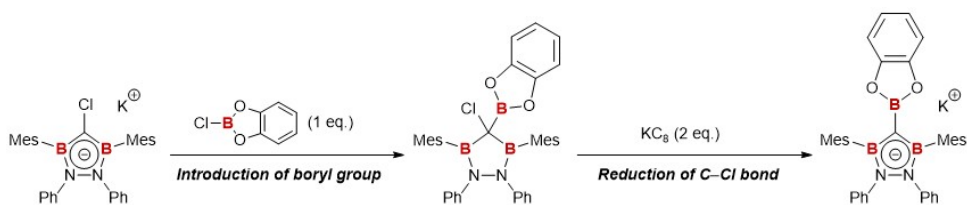
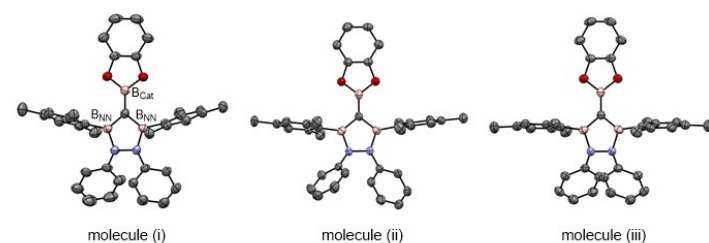


図 5. ジボリルカルベノイドからのホウ素 3 置換炭素アニオンの合成



	C-B _{Cat} (Å)	C-B _{NN} (Å)	(∠B-C-B) _{sum} (°)	O-B-C-B (°)
molecule (i)	1.466(4)	1.508(4), 1.514(4)	359.9	13.7(5), 14.7(5)
molecule (ii)	1.463(4)	1.514(4), 1.527(4)	359.7	1.0(5), 6.2(5)
molecule (iii)	1.464(6)	1.509(4)	360.0	2.21(18), 2.22(18)

図 6. ホウ素 3 置換炭素アニオンの構造

(3) 6 員環ジボリルカルベノイドの合成とカルベン等価体としての性質

遊離のカルベンの観測を目指し、まずより安定であると考えられる 6 員環構造を有するホウ素 2 置換カルベンの等価体であるカルベノイドの合成を行った。図 7 に示す通り 1,8-ナフタレンジイルから臭素置換カルベノイドの合成と構造決定に成功した。予備的ながら、得られた臭素置換カルベノイドは THF 中室温でトリアルキルホスフィンなどのルイス塩基と反応し、ルイス酸-塩基対を形成することを確認した。

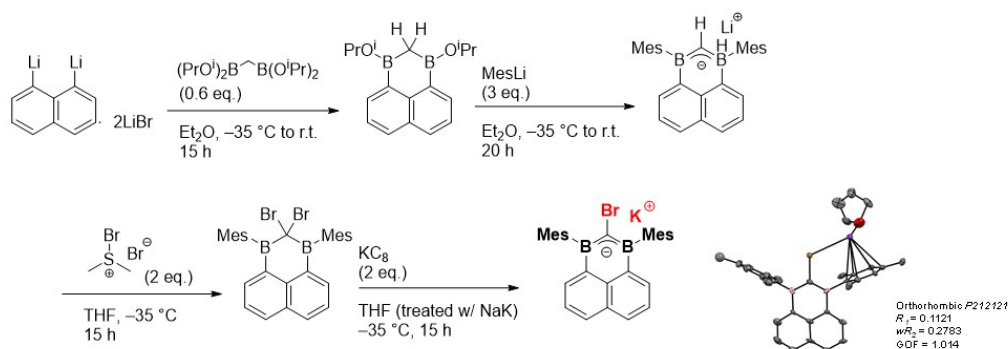


図 7. 6 員環ジボリルカルベノイドの合成とエックス線構造解析

(完)

発表論文

- 1) Fully Conjugated Tetraborylethylene: Selenium Mediated C–C Double Bond Formation from Diborylcarbenoid.
Y. Shibutani, S. Kusumoto, K. Nozaki
Chem. Sci. 2024, 15, 17912–17917.
- 2) An Inorganic Analogue of Borylcyclopentadienide
Y. Shibutani, S. Kusumoto,* K. Nozaki
Inorg. Chem., 2025, 64, 9927–9931.