

オレフィン-ボラン相互作用に基づく刺激応答性ジアリールボリル基の開発

(名大院理¹・名大ITbM²) ○大清水 凌¹・安藤 直紀¹・山口 茂弘^{1,2}

Development of Stimuli Responsive Diarylboryl Groups with Olefin-Borane Interaction
(¹Graduate School of Science, Nagoya University, ²Institute of Transformative Bio-Molecules (ITbM), Nagoya University) ○Ryo Oshimizu,¹ Naoki Ando,¹ Shigehiro Yamaguchi^{1,2}

Olefin-borane π -complexes are of interest as intermediates in hydroboration and frustrated Lewis pair (FLP) addition reactions, whilst such interaction was only observed by spectroscopic methods at low temperature.^[1] We recently reported that the alkenyl-strapped triarylboranes, in which two aryl groups on the boron atom were strapped with two alkenyl tethers, exhibited olefin-borane interaction even at room temperature.^[2] Herein, we synthesized trifluoromethyl-substituted derivative, and found that this compound showed photophysical properties changes upon addition of not only pyridine derivatives, but also bulky phosphines through FLP-type addition reactions. Furthermore, these Lewis acid-base adducts released the Lewis bases in response to temperature or additional Lewis acids to afford the tricoordinate species.

Keywords : Boron; Photophysical Properties; Frustrated Lewis Pair; Stimuli Response; Strap

オレフィン-ボラン π 錯体は、ヒドロボウ素化や Frustrated Lewis Pair 型付加反応の中間体として興味をもたれており、低温下における分光学的な手法によって観測した例が報告されている^[1]。最近我々は、ボウ素上の2つのアリール基をアルケニル鎖で二重に架橋した化合物が、室温においてオレフィン-ボラン間に相互作用をもつことを報告した^[2]。今回、アリール基上に電子求引基としてトリフルオロメチル基を導入した誘導体 **1** が、ピリジン誘導体のみならず、トリシクロヘキシルホスフィンなどのかさ高いルイス塩基に対しても吸収・発光特性の変化をとまなう応答性を示すことを見出した (Figure 1)。構造解析の結果、この変化は、ルイス塩基のオレフィン部位に対する FLP 型の付加反応に起因していることがわかった。また、このルイス塩基付加体は、高温への温度変化や Lewis 酸の添加により、Lewis 塩基の脱離を伴いながら三配位化学種を再生したことから、オレフィン部位を介した Lewis 塩基の付加反応が可逆的に進行することがわかった。

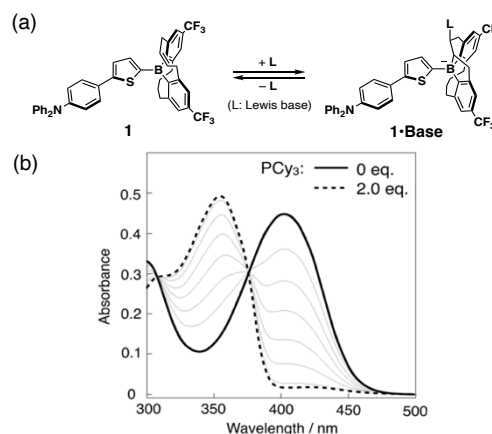


Figure 1. (a) Equilibrium between alkenyl strapped triarylborane **1** and Lewis bases. (b) UV-vis absorption spectral changes of **1** in toluene upon addition of PCy₃.

[1] (a) W. A. Herrebout, J. Lundell, B. J. van der Veken, *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 10173–10181; (b) X. Zhao, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 12448–12450; (c) X. Zhao, D. W. Stephan, *Chem. Sci.* **2012**, *3*, 2123–2132.

[2] 大清水, 安藤, 山口, 第 47 回有機典型元素化学討論会, P-16, 2020 年 12 月。