

## テトラアリールジボラン(4)と有機アジドの反応による B<sub>2</sub>N<sub>6</sub> 二環式化合物の合成と蛍光特性

(名大院工)・○山本 真洋・山下 誠

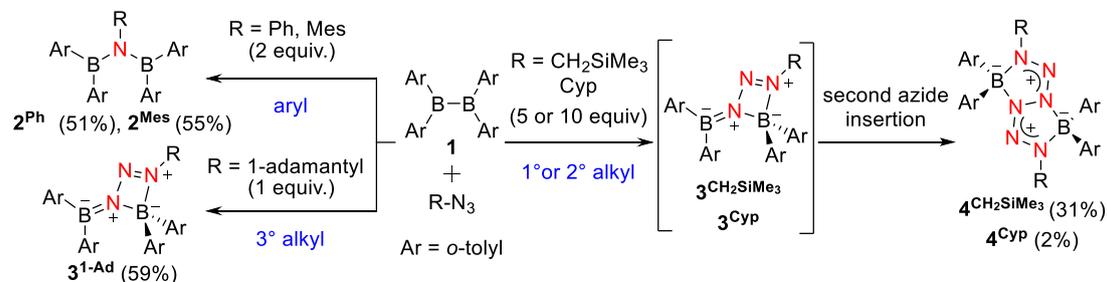
Synthesis of fused bicyclic B<sub>2</sub>N<sub>6</sub> compounds by reaction of tetraaryldiborane(4) with organic azides and their fluorescent properties

(Graduate School of Engineering, Nagoya University) ○Masahiro Yamamoto, Makoto Yamashita

We recently reported characteristic reactivities of tetra(*o*-tolyl)diborane **1**<sup>1)</sup> toward H<sub>2</sub>, CO, and isocyanide. Here we report the reaction of **1** with various organic azides, resulting in three different compounds depending on the organic substituent. The reaction of **1** with aryl azides (PhN<sub>3</sub>, MesN<sub>3</sub>) led to the insertion of aryl nitrene into B–B bonds to give diborylamines **2**<sup>Ph</sup> and **2**<sup>Mes</sup>. The reaction of **1** with 1-adamantyl azide afforded diboryltriazenes **3**<sup>Ad</sup>. The reaction of **1** with an excess amount of Me<sub>3</sub>SiCH<sub>2</sub>N<sub>3</sub> and CypN<sub>3</sub> resulted in the formation of B<sub>2</sub>N<sub>6</sub> compounds, **4**<sup>CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub></sup> and **4**<sup>Cyp</sup>, possessing two fused five-membered rings. Monitoring the reaction by NMR spectroscopy allows us to observe **3**<sup>CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub></sup> and **3**<sup>Cyp</sup>, as an intermediate. Moreover, **4** exhibited fluorescence in solution and solid state. The structures and properties of these compounds and the proposed reaction mechanism will also be discussed.

**Keywords** : Diborane(4); Organic Azide; Fluorescent compound

我々は最近、テトラ(*o*-トリル)ジボラン **1**<sup>1)</sup>の H<sub>2</sub>・CO・イソシアニドへの特徴的な反応性を報告している。本研究では、**1**と有機アジド (R–N<sub>3</sub>)との反応において、アジドの置換基により異なる3種類の化合物が生成することを発見した。芳香族置換基を持つ PhN<sub>3</sub>や MesN<sub>3</sub>との反応では、N<sub>2</sub>の脱離を伴ってアリールニトレンが B–B 結合へ挿入したジボリルアミン **2**<sup>Ph</sup>, **2**<sup>Mes</sup>が生成した。3級アルキル基を持つ1-アダマンチルアジドとの反応では、アジドの γ 位の窒素が B–B 結合へ挿入したジボリルトリアゼン **3**<sup>Ad</sup>が生成した。また、1級アルキル基を持つ Me<sub>3</sub>SiCH<sub>2</sub>N<sub>3</sub>、2級アルキル基を持つ CypN<sub>3</sub>との反応では、2つの五員環が縮環した B<sub>2</sub>N<sub>6</sub> 骨格を持つ化合物 **4**<sup>CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub></sup>, **4**<sup>Cyp</sup>が生成した。この反応を NMR で追跡したところ、反応中間体として、**3**<sup>Ad</sup>と同じ構造を持つ **3**<sup>CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub></sup>, **3**<sup>Cyp</sup>が観測された。また、**4**は、溶液中・固体状態で蛍光を示すことも明らかになった。発表では得られた分子の構造・性質や推定反応機構についても述べる。



1) Tsukahara, N.; Asakawa, H.; Lee, K.-H.; Lin, Z.; Yamashita, M., *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 2593.