

カルボランアニオンホウ素頂点におけるベンゼンジャグリング反応

(信大繊維¹・信大 RISM²・東大院薬³) ○井上 俊樹¹・木村 睦^{1,2}・内山 真伸^{2,3}・北沢 裕^{1,2}

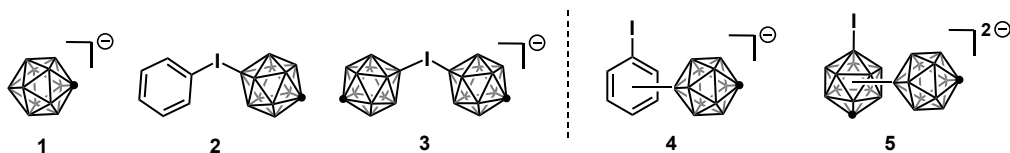
“Benzene-juggling Reaction” on B12 Vertex of Carborane Anion (¹*Faculty of Textile Science and Technology, Shinshu University*, ²*Research Initiative for Supra-Materials, Shinshu University*, ³*Graduate School of Pharmaceutical Sciences, University of Tokyo*, ⁴*RIKEN*) ○Toshiki Inoue,¹ Mutsumi Kimura,^{1,2} Masanobu Uchiyama,^{2,3,4} Yu Kitazawa^{1,2}

Hypervalent compounds have attracted attention due to their unique redox properties and reactivities. Recently, hypervalent iodine compounds based on boron cluster such as carborane anion have been reported leading to new functionalization method and new weakly coordinating anion. In this presentation, we report a novel B–H functionalization method of carborane anion using hypervalent iodine compounds. DFT computation revealed that this reaction is a new type of intramolecular rearrangement reaction “Benzene-juggling Reaction”.

Keywords : Boron Cluster, Hypervalent Bond

超原子価化合物は独特の酸化還元活性・反応性を有しており合成化学・構造化学の観点から注目を集めてきた。近年カルボランアニオン (CB₁₁H₁₁[−], **1**) などのアニオン性ホウ素クラスターに着目した超原子価ヨウ素化合物が報告されており、独自のホウ素頂点修飾化法や新規弱配位性アニオン種の創出につながっている。例えば、カルボラニルフェニルヨードン **2** は 12 位ホウ素カチオン等価体を発生させることで求電子剤の導入が可能なが報告されている¹⁾。また、クラッカー型モノアニオン **3** は熱力学的・速度論的にも安定な弱配位性アニオン種として機能することが知られている²⁾。本研究では、これらの超原子価ヨウ素化合物を利用した新規分子内転位反応により、カルボランアニオンホウ素頂点への新規芳香族導入反応の開発に取り組んだ。

2 を水中で加熱したところ、カルボランアニオン 12 位ホウ素頂点にヨードベンゼンが導入された化合物 (**4**) が生成することを見出した。DFT 計算からカルボランアニオンを転位基とする分子内転位反応「ベンゼンジャグリング反応」が起きていることが示唆され、温度や溶媒を検討することで生成物の位置異性体の割合を制御できることが明らかとなった。さらに、このような転位反応はクラッカー型の **3** にも適用可能で、カルボランアニオンがメタ位、オルト位に結合した位置異性体 (**5**) の合成も可能であった。



1) P. Kaszyński, *et al. Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54, 6581.

2) Y. Kitazawa, M. Uchiyama, *et al. Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, 130, 1517.