

超原子価結合を利用したカルボランアニオンホウ素頂点への新規芳香族導入法の開発

(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²

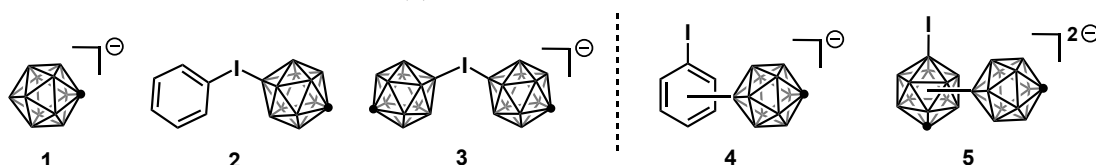
Development of New Installation Method of Aromatics onto Born Vertices of Carborane Anion Utilizing Hypervalent Bond (¹*Faculty of Textile Science and Technology, Shinshu University*, ²*Research Initiative for Supra-Materials*, ³*Graduate School of Pharmaceutical Sciences, University of Tokyo*) ○Toshiki Inoue,¹ Mutsumi Kimura,^{1,2} Masanobu Uchiyama,^{2,3} Yu Kitazawa²

Hypervalent compounds have attracted attention due to their unique redox properties and reactivities. Recently, hypervalent iodine compounds based on boron clusters such as carborane anion has been reported leading to new functionalization method. In this presentation, we report novel B–H functionalization method of carborane anion from hypervalent iodine compounds. DFT computation results suggests that this reaction is a new type of intramolecular rearrangement 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 ($\text{CB}_{11}\text{H}_{11}^-$, **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化ヨウ素化合物が報告されてきた。ホウ素頂点修飾化法として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⁾。クラッカー型超原子化ヨウ素化合物 **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 が塩基性溶媒中で反応させると、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が起きていることが予想され、活性化エネルギーも 18.1kcal/mol と十分に低いことが確認できた。温度や溶媒を検討することでパラ位選択的に生成物が得られ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、オルト位に転位した位置異性体混合物 (**5**) が得られた。



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.