

ホウ素-オレフィン近接相互作用による含ホウ素 π 電子系化合物の骨格転位反応

(東工大化生研¹・東工大物質理工²) ○村田 幸優^{1,2}・庄子 良晃^{1,2}・福島 孝典^{1,2}
 Skeletal Rearrangement of a Boron-Containing π -Conjugated Molecules Triggered by a Boron-Olefin Proximity Interaction (¹Lab. Chem. Life Sci., Tokyo Tech., ²Sch. Mater. and Chem. Tech., Tokyo Tech.) ○Yukihiro Murata,^{1,2} Yoshiaki Shoji,^{1,2} Takanori Fukushima^{1,2}

We recently reported a multiple insertion reaction of cyclooctyne, a strain-activated alkyne derivative, into a B–C bond of 9-chloro-9-borafluorene to give a boron-containing cyclic π -conjugated molecule, which shows a skeletal rearrangement into a boron-bridged bicyclic product (**1**). Upon abstraction of a Cl[−] ion from the B–Cl bond of **1**, the resultant boron cation further undergoes a skeletal rearrangement involving multiple C–C bonds formation/cleavage. Here we discuss the contribution of boron-olefin proximity interaction to the unique skeletal rearrangement reactions.

Keywords: Boron; 1,2-Carboboration; Olefin; π -Coordination; Skeletal rearrangement

ホウ素とオレフィンの相互作用は、ホウ素化合物が媒介する様々な有機反応の駆動力となる。最近我々は、シクロオクチンの9-クロロ-9-ボラフルオレンのB–C結合への連続挿入により含ホウ素マクロサイクルが生成し、さらに、分子内ホウ素-オレフィン近接相互作用により骨格転位が誘起され、ホウ素架橋ビシクロ化合物 **1** が得られることを報告している(図1 a)^[1]。今回我々は、**1** において働くホウ素-オレフィン近接相互作用を増大させる目的で、**1** にシリルカチオンを作用させ、B–Cl結合からのCl引き抜き反応を検討した。その結果、複数のC–C結合形成/切断を伴う骨格転位が進行し、ボロセニウムイオン **2** が得られることを見いだした(図1 b)。本発表では、これらの骨格転位反応におけるホウ素-オレフィン近接相互作用の寄与について議論するとともに、得られた **2** の反応性についても報告する。

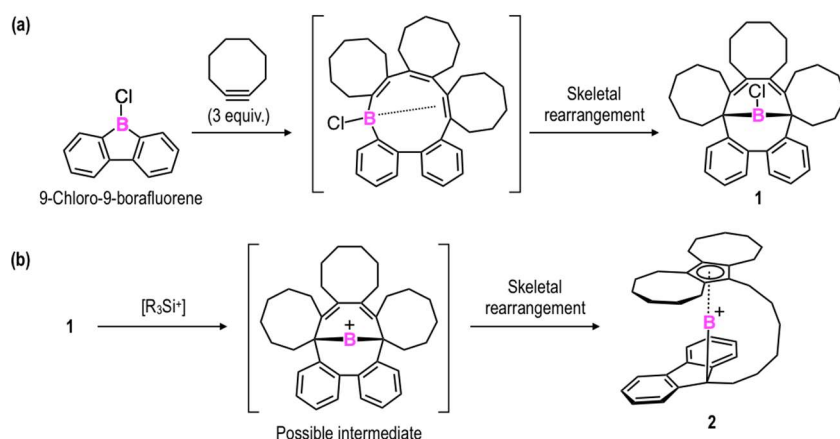


図1. (a) シクロオクチンの 9-Chloro-9-borafluorene への連続挿入反応および (b) それにより生成する **1** の Cl[−] 引き抜き反応。

[1] Y. Murata, K. Matsunagi, J. Kashida, Y. Shoji, C. Özen, S. Maeda, T. Fukushima, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 14630.