

Ambiphilic ホスフィン-ボロン化合物の光／熱による可逆な芳香環分解反応

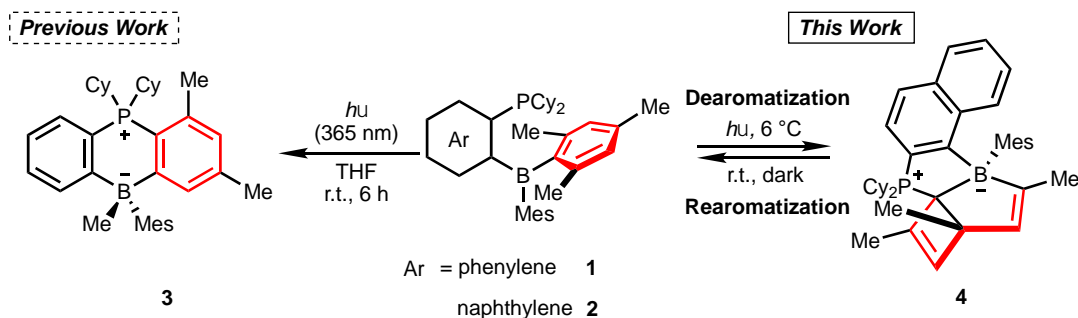
(東工大理¹) ○黒木 海都¹・伊藤 龍好¹・岩澤 伸治¹・鷹谷 純¹

Reversible Dearomative Skeletal Rearrangement of Ambiphilic Phosphine-Boron Compounds with Light/Heat (¹*Department of Chemistry, Tokyo Institute of Technology*) ○Kaito Kuroki,¹ Tatsuyoshi Ito,¹ Nobuharu Iwasawa,¹ Jun Takaya¹

Ambiphilic compounds, which bear both Lewis acidic site and Lewis basic site in the same molecule, have been attracting much attention as useful reagents and supporting ligands in organic synthesis due to their unique reactivities. Recently, our group reported the photo-promoted skeletal rearrangement reaction of ambiphilic phosphine-boron compounds **1**, which are arylphosphine derivatives bearing a dimesitylboryl group at the *ortho*-position, to cyclic phosphonium-borate compounds **3** via cleavage of the sp^2C-sp^3C bond. In this study, we have found that an ambiphilic phosphine-boron compound **2**, where P and B atoms are connected with a naphthylene-linker, isomerizes to a phosphonium-borate compound **4** having a 2-borabicyclo[3.2.0]heptadiene skeleton quantitatively via cleavage of a carbon-carbon double bond of the mesityl ring with boron. Furthermore, the phosphonium borate compound **4** was found to revert to **2** in the dark at ambient temperature. These results demonstrate a quite rare example of a reversible dearomative reaction of organoboron compounds enabled by light and heat as chemical stimulus.

Keywords : Boron; Frustrated Lewis Pair; Photoreaction; Dearomatization; Fluorescence

同一分子内にルイス酸点と塩基点を独立にもつ Ambiphilic 分子は、そのユニークな反応性ゆえ、様々な反応剤や配位子として利用されている。一方最近我々は、オルト位にジメシチルボリル基をもつアリールホスフィン **1** に対して光照射 (365 nm) を行くと、 sp^2C-sp^3C 結合の切断を伴う骨格転位反応が進行し、環状ホスホニウムボラート **3** が得られることを報告した¹。今回我々は、ホウ素とリンの連結部をナフタレン環とした **2** を用い、低温で光照射を行うと、メシチレン環の炭素-炭素二重結合の開裂とホウ素の挿入が進行し、2-borabicyclo[3.2.0]heptadiene 骨格を有するホスホニウムボラート **4** が定量的に生成することを見出した。さらに化合物 **4** を暗所下室温で放置すると、元のホスフィン-ボロン **2** が定量的に再生することも分かった。本反応は、光と熱を化学的刺激としてホウ素による可逆な芳香環分解を実現した稀な例として意義深い。



1) T. Ito, N. Iwasawa, J. Takaya, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2020**, 59, 11913.