

ジボリルジホスフェンの合成と性質

Synthesis and Property of Diboryldiphosphene

応用化学専攻 浅見 俊介

Shunsuke Asami

1. 序論

P=P二重結合化合物ジホスフェンは、吉藤らにより Mes*P=PMes* **1** (Mes*=2,4,6-tri-tert-butylphenyl)が単離されて以降、対応するアゾ化合物に比べて狭い HOMO-LUMO gapや特異な酸化還元特性を持つ事が知られている¹⁾。一方で、ホウ素置換基は、空のp軌道に由来する π 受容性と低い電気陰性度による強い σ 供与性を示すことが、ホウ素置換典型元素化合物の特性²⁾や遷移金属ボリル錯体の高いトランス影響³⁾から示されている(Figure 1)。そのため、P=P二重結合へホウ素置換基を導入すればホウ素の置換基効果により、特異な物性が発現する可能性がある。一方、当研究室で開発したアニオン性ホウ素求核種ボリルリチウム⁴⁾を用いた高周期典型元素へのホウ素置換基の導入⁵⁾が報告されている。本研究では、ボリルリチウムによる求核的ホウ素化を用いてジボリルジホスフェン**2**の各種誘導体を合成し、ホウ素置換基の効果を明らかにすることを目的とした。

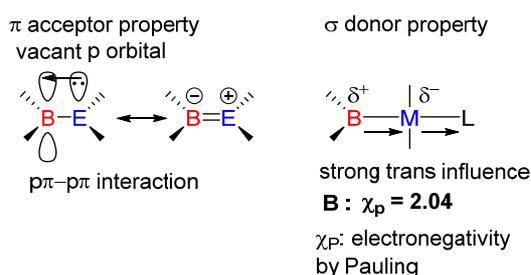
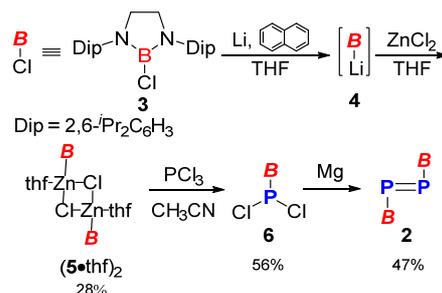


Figure 1. Properties of boryl-substituent

2. 研究内容・結果

クロロボラン**3**から調製したボリルリチウム**4**に対して塩化亜鉛を加え、ボリル亜鉛**5**を収率28%で単離した(Scheme 1)。**3**をアセトニトリル中でPCl₃と反応させる事で前駆体のジクロロホスフィン**6**を合成した。次に**6**をMgで還元することでジボリルジホスフェン**2**を収率47%で黄色結晶として単離した。(NMR: δ_p 606 ppm; UV-vis: π - π^* 310 nm, n- π^* 400 nm)

Scheme 1. Synthesis of diboryldiphosphene



2のX線構造解析により、ホウ素五員環平面とP=P二重結合平面は直交しており、B-P結合距離は単結合に対応する長さだったためリン及びホウ素原子間の π - π 相互作用は小さい事がわかった(Figure 2)。

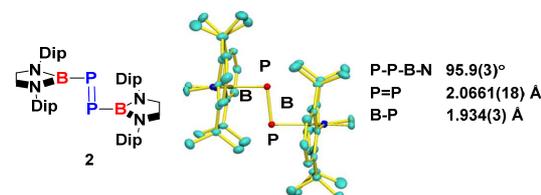


Figure 2. X-ray structure of **2**

1, 2, およびモデル化合物 PhP=PPh **7**のDFT計算により得られたP=P二重結合のn, π , π^* に対応する軌道エネルギー準位をFigure 2に示す。**7**と比べて、**2**の軌道準位はすべて上昇しており、ボリル基がフェニル基よりも σ ドナー性が高いがMes*基よりも低いことが示唆された。

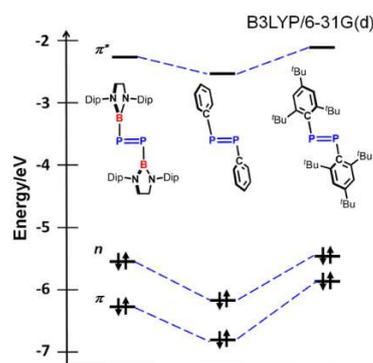
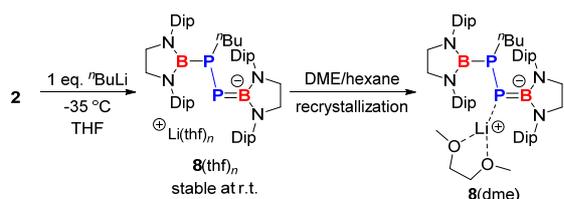


Figure 3. Calculated energy levels of π^*_{P-P} , n_P , π_{P-P} orbitals in **1**, **2**, and **7**

また **2** が **1** より低い LUMO を有する事は、電気化学測定において **2** が **1** より還元されやすい事と一致した [**1**: $E_{1/2}$ -2.34 V, **2**: $E_{1/2}$ -2.24 V, (vs. FeCp₂)]。次に **2** における、ボリル基の π アクセプター性を調べるために ⁿBuLi の付加反応を試みた(Scheme 2)。 **2** に ⁿBuLi を加えると、 **8**(thf)_n の生成を確認した[NMR: δ_p -127 (d), -192 (d) in THF]。また **8**(thf)_n が室温 THF 中で安定であることを ³¹P NMR 追跡で別途確認している。さらに **8**(thf)_n を DME 存在下 hexane 中で再結晶する事で **8**(dme) を安定な結晶として単離した。また既報の **1** の THF 溶液に対して ⁿBuLi を -35 °C で加えると、 ⁿBuLi 付加体 **9** が観測されるが、温度を上昇させると別の化合物への分解を確認している。この事から **9** と比べて **8**(dme) がホウ素の π 受容性により熱力学的に安定化されていることが分かった。

Scheme 2. Synthesis of phosphinophosphide **8**(dme)



Scheme 3. Decomposed reaction of **9**



8(dme) の結晶構造においてホスフィド部分の P1-B1 の結合長は 1.896(5) Å であり、ホスフィニル部位の P2-B2 結合 [1.933(3) Å] より短縮していた(Figure 4)。同時にホスフィド部分のリンの結合角の和は、ホスフィニル部分よりも 360° に近づいていた。

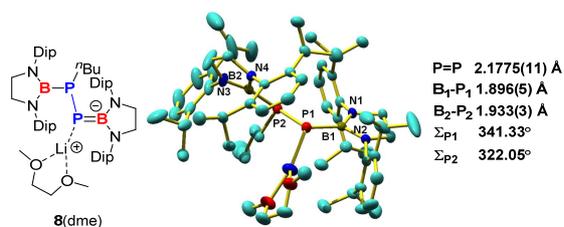


Figure 4. X-ray structure of **8**(dme)

一方で DFT 計算により得られた **8**·(dme) の HOMO には、リンの孤立電子対からホウ素への $p\pi$ - π 相互作用が見られた。NBO 解析による P1 から B1 へのドナー

アクセプター相互作用を見積もった結果、54.70 kcal/mol であり、P2-B2 間のものより大きかった (Figure 5)。

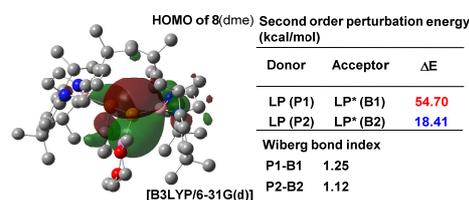
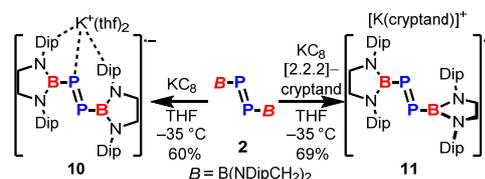


Figure 5. MO and NBO analysis of **8**(dme)

ホウ素置換基がアニオン種を安定化する事が分かったため、次にジホスフェンラジカルアニオンの単離を試みた。 **2** に対し、クリプタンド存在下および非存在下で THF 溶媒中、KC₈ を作用させると容易に還元されてラジカルアニオン **10** と **11** が発生し、それぞれ収率 60% と 69% で紫結晶が得られた(Scheme 4)。X 線構造解析によると、 **10** ではリンと二つの Dip 基が K⁺ に配位していたのに対し、 **11** では K⁺ がアニオン部位から完全に離れていた。 **2** の構造と比べると、 **10** と **11** の P-P 結合は、 **10** [2.1112(9) Å] と **11** [2.1453(19) Å] であり、 **2** の P=P 結合[2.0655(17) Å] や典型的な P-P 単結合長(2.2 Å) の範囲内にあることが分かった。さらに **10** と **11** の B-P 結合長は、 **10** (avg. 1.904 Å) と **11** (avg. 1.922 Å) であり **2** の B-P 結合長(1.934 Å) よりも短かかった。また **2** においてホウ素五員環平面と P=P 二重結合平面は直交していたが、 **10** と **11** においては、共平面に近い構造である事が分かった(Figure 6)。



Scheme 4. Synthesis of diboryldiphosphene radical anion **10** and **11**

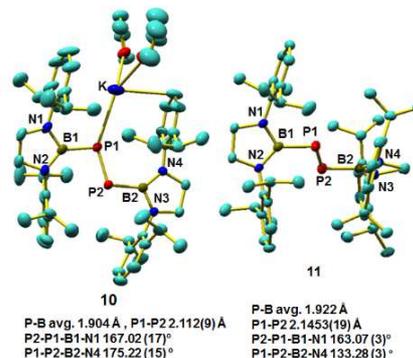


Figure 6. X-ray structure of diphosphene radical anion **10** and **11**

次に 298K の THF 溶液中での **11** の ESR スペクトルを測定したところ、二つの等価な ^{31}P 核とカップリングした三重線が観測された [$g = 2.0026$, $a(^{31}\text{P}) = 37.3 \text{ G}$] (Figure 7)。一方で超微細結合定数の値は既報のものとは比べて最も小さく、リン上のスピンの非局在化している事を示唆していた [$g = 2.007 - 2.018$, $a(^{31}\text{P}) = 41 - 55 \text{ G}$]⁶⁾。 **10**, **11** の UV-vis スペクトルはどちらも同じくこれまでのラジカルアニオンよりわずかにブルーシフトした吸収を示し^(6f,g)、TD-DFT 計算によりこれらは SOMO に関連する遷移だと归属した。

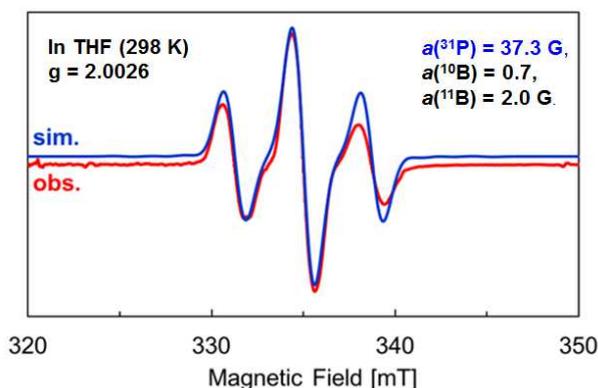


Figure 7. ESR spectrum of **11**

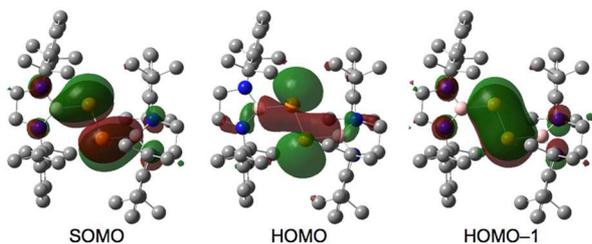
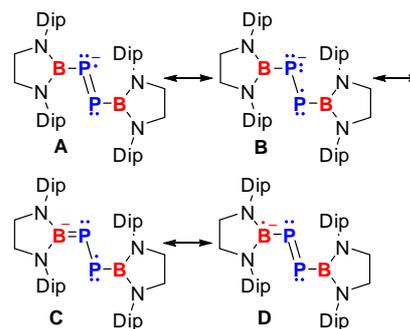


Figure 8. Molecular orbitals of $2^{\bullet-}$

DFT 計算から得られた最安定構造の $2^{\bullet-}$ の SOMO は電子スピンの B-P=P-B 部位全体へ非局在化している事がわかった(Figure 8)。また、HOMO と HOMO-1 はそれぞれリンの非共有電子対と P=P の π 軌道に対応する。 $2^{\bullet-}$ の Wiberg bond indexes (P-B: 1.21, 1.21; P-P 1.26) は、X 線構造解析における P-B 結合の伸縮と P-P の伸長の結果と一致し、NBO 解析からドナーアクセプター相互作用が 29.62 kcal/mol と $2^{\bullet-}$ における N-B 間のもの (ca. 26 kcal/mol) と同程度であった。Mulliken スピン密度解析からのラジカルの寄与は、リン上に大部分を占めている事が ESR の結果と一致した (P: 0.415, 0.407; B: 0.042, 0.043)。以上より、不対電子が B-P=P-B 全体に非局在化していることにより、 $2^{\bullet-}$ は Scheme 5 の共

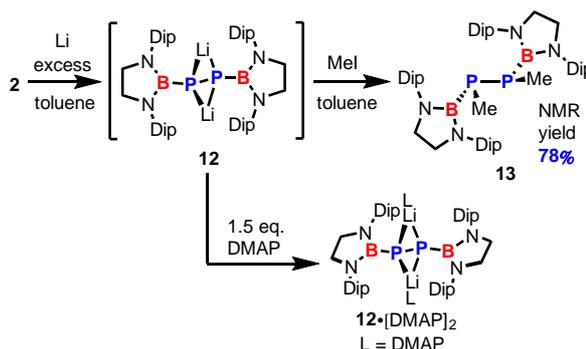
鳴構造の寄与で示される事がわかった。

Scheme 5. Resonance structures A-D for radical anion $10^{\bullet-}$



次に、**2** の 2 電子還元によるジホスフェニド **12** の合成を試みた。**2** に対して過剰の Li を反応させた結果、**12** がオレンジ固体として得られた。 ^{31}P NMR シグナルは既報のジホスフェニド ($\delta_{\text{p}} -106 \sim -24 \text{ ppm}$)⁷⁾ よりも高磁場の -307 ppm に観測された。 ^7Li NMR では -0.15 ppm ($^1J_{\text{PLi}}$ of 30 Hz) に三重線が観測されたことから Li 上に二つの等価なリンが配位していることが分かった。一方系中に発生させた **12** を MeI に加えた結果、ジメチル体 **13** ($\delta_{\text{p}} -124.9 \text{ ppm}$) が単一の立体異性体として得られたため、**12** がジアニオンであることを確認できた。一方で、**12** に対して、1.5 eq. の DMAP 存在下で再結晶すると Li 上に DMAP が配位した $12 \cdot [\text{DMAP}]_2$ ($\delta_{\text{p}} -267 \text{ ppm}$) が得られた。その ^1H NMR スペクトルでは DMAP の Li への配位により芳香族プロトンの低磁場シフトが観測された。

Scheme 6. Synthesis of boryl-substituted-diphosphanediide **12** and $12 \cdot [\text{DMAP}]_2$



X 線構造解析により得られた **12** と $12 \cdot [\text{DMAP}]_2$ の構造を示した(Figure 9)。 **12** では Li が二つのリン原子を架橋した構造である事、 $12 \cdot [\text{DMAP}]_2$ では Li 架橋構造を保ったまま DMAP が Li への配位していることが確認された。 **12** の P-P 結合長 [2.244(3) Å] は、典型的な P-P 単結合 (2.2 Å) よりもわずかに長く、ホウ素五員環平面と BP=PB 部位が直交しているため [P1*-P1-B1-N2:

92.16°]、B-P 結合長は単結合のものと同程度だった [12:1.930(3) Å, 2:1.934(3) Å]。12・[DMAP]₂ では P-P 結合長は 2.276(11) Å と 12 と同程度であったが、B-P 結合長 [1.899(2) Å] は 12 よりも短くなっていた。これは、ホウ素五員環平面と P=P 二重結合平面がほぼ同一平面上に位置することで、B-P 間で pπ-pπ相互作用が発現したためと考えられる [P1*-P1-B1-N2: 171.73(13)°]。

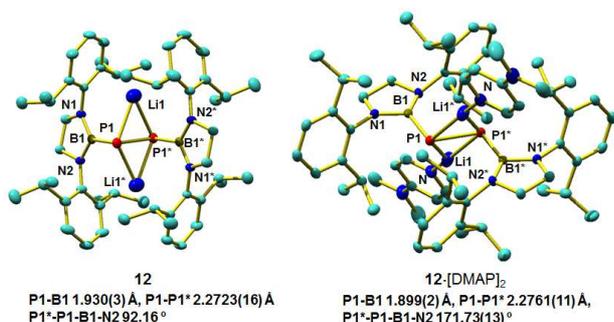


Figure 9. X-ray structure of diphosphanediide **12** and **12**·[DMAP]₂

DFT 計算により得られた **12** と **12**·[DMAP]₂ の分子軌道を示した (Figure 10)。HOMO, HOMO-1 および HOMO-4 は、対称な P=P 結合の π*_{P=P}, n_P および π_{P=P} に対応する対称性の軌道であった。X 線構造解析で示唆されたように、**12**·[DMAP]₂ の HOMO には P=Bπ結合の寄与が見られた。また **12** と **12**·[DMAP]₂ の LUMO は、それぞれ Dip 基の π*軌道と DMAP の π*軌道に対応していた。**12**·[DMAP]₂ の UV-vis スペクトルは 380 nm (ε = 3660) に幅広の吸収が観測され、これは TD-DFT でブタジエン型の B=P-P=B 部位 (HOMO) から DMAP の π*軌道 (LUMO+1) への分子内電荷移動吸収に帰属された。

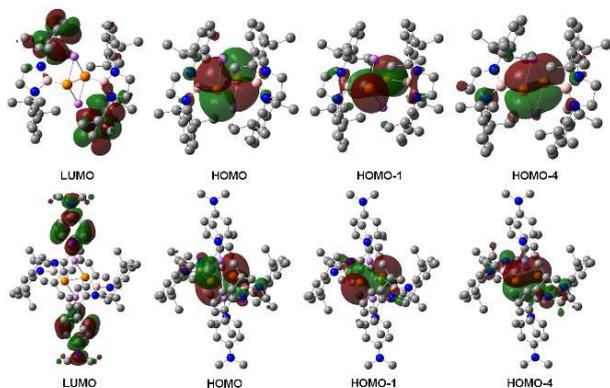
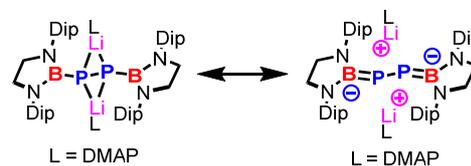


Figure 10. MOs of **12** (above) and **12**·[DMAP]₂ (below)

NBO 解析により見積もられた **12**·[DMAP]₂ の Wiberg bond index は、B-P 間の二重結合性と P-P の単結合性を示した (P-B: 1.27, P-P: 0.987)。一方で P から B への

ドナー-アクセプター相互作用が 49.56 kcal/mol であり、先の **2** のものより大きい値を示した。これらの結果から、**12**·[DMAP]₂ の共鳴構造の一つとして、1,4-ジボラヌイダ-2,3-ジホスファブタジエン型構造の寄与を持つ事がわかった (Scheme 7)。



Scheme 7. Resonance structure of **12**·[DMAP]₂

3. まとめ

2 の X 線構造解析および DFT 計算により、ホウ素置換基が P=P 結合に対してホウ素が σ 供与性置換基として働く事を明らかにした。一方でホスフィノホスフィド **8** (dme), ラジカルアニオン **10**, **11**, およびジホスファンジド **12**·[DMAP]₂ ではホウ素が π 受容性置換基として働いて特徴的な π 共役系を構成することを X 線構造解析・吸収スペクトル・ESR スペクトル・DFT 計算の比較から明らかにした。

4. 参考文献

- (1) Yoshifuji, M. *et al.*, *JACS*. **1981**, *103*, 4587.
- (2) (a) Power, P. P. *et al.*, *JACS*. **1986**, *108*, 6817. (b) Power, P. P. *et al.*, *JACS*. **1991**, *113*, 8426.
- (3) Marder, T. B. *et al.*, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 9384
- (4) (a) Yamashita, M. *et al.*, *Science*. **2006**, *314*, 113 (b) Yamashita, M. *et al.*, *JACS*. **2008**, *130*, 16069.
- (5) (a) Aldridge, S. *et al.*, *JACS*. **2012**, *134*, 6500. (b) Aldridge, S. *et al.*, *Nature Chem.* **2014**, *6*, 315.
- (6) (a) Goldwhite, H. *et al.*, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1982**, 609. (b) Tordo, P. *et al.*, *JACS*. **1986**, *108*, 3130. (c) Cowley, A. H. *et al.*, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1987**, 249. (d) Protasiewicz, J. D.; *Organometallics* **1997**, *16*, 3395. (e) Protasiewicz, J. D. *et al.*, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 6241. (f) Tokitoh, N. *et al.*, *JACS*. **2006**, *128*, 12582. (g) Tokitoh, N. *et al.*, *J. Organomet. Chem.* **2008**, *693*, 625.
- (7) (a) Issleib, K. *et al.*, *Chem. Ber.* **1966**, *99*, 1310. (b) Baudler, M. *et al.*, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1978**, *446*, 169. (c) Baudler, M. *et al.*, *Z. Naturforsch. B* **1994**, *49*, 773. (d) Grützmacher, H. *et al.*, *ACIE*. **2003**, *42*, 3951. (e) Grützmacher, H. *et al.*, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 4157.