

## ターフェニル置換基の合成とメタル化に関する研究

小松原, 俊紀 / KOMATSUBARA, Toshiki

---

(出版者 / Publisher)

法政大学大学院理工学・工学研究科

(雑誌名 / Journal or Publication Title)

法政大学大学院紀要. 理工学・工学研究科編 / 法政大学大学院紀要. 理工学・工学研究科編

(巻 / Volume)

58

(開始ページ / Start Page)

1

(終了ページ / End Page)

2

(発行年 / Year)

2017-03-31

(URL)

<https://doi.org/10.15002/00014139>

# ターフェニル置換基の合成と メタル化に関する研究

## STUDY OF PREPARATION AND METALLATION OF TERPHENYL LIGANDS

小松原俊紀

Toshiki KOMATSUBARA

指導教員 河内敦

法政大学大学院理工学研究科応用化学専攻修士課程

A terphenyl ligand was prepared according to the literature procedure. Attempted metallations of the terphenyl bromide were investigated.

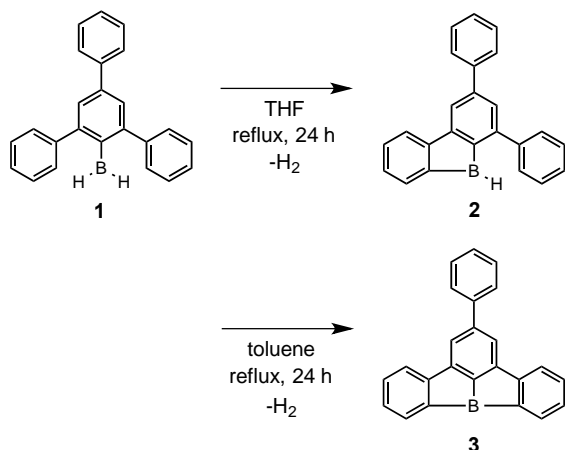
**Key Words** : terphenyl ligand, metallation, borane

### 1. 諸言

水素分子の活性化は、「小分子の活性化」という観点から興味をもたれ、近年精力的な研究が行われている。これまでは遷移金属触媒を用いた手法が主だったが最近、非金属を用いた水素分子の活性化も報告されている(1)。

当研究室ではこれまでに、B-H/C-H 脱水素結合反応の応用として、ホウ素原子上にかさ高いターフェニル骨格をもつジヒドロボラン **1** を合成し、これを加熱すると、分子内 B-C 結合の形成と水素分子の脱離が進行し、環化体 **2** が生成することを見出している(Scheme 1) (2)。さらに加熱を続けることで二重環化体 **3** の生成を示唆

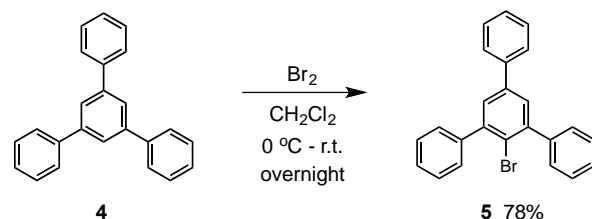
Scheme 1



する実験結果を得ている。これらの知見をもとに、本研究では、ターフェニルジヒドロボラン **1** を用いて、可逆的な水素の「活性化(取り込み)ー放出(取り出し)」システムを構築するための条件探索を行うことを計画した。まず既知の方法にしたが

Scheme 2

い、**1** の合成を検討した。



### 2. アリール

#### ジヒドロボランの合成検討

##### 2-1. プロモトリフェニルベンゼンの合成

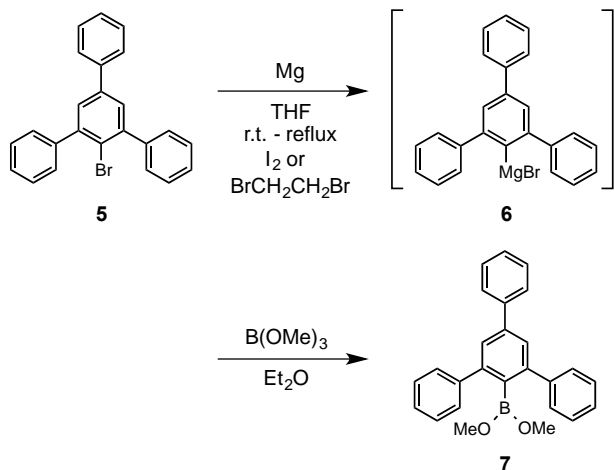
市販の 2,4,6-トリフェニルベンゼン **4** に CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 中 0 °C で Br<sub>2</sub> を加えた後、室温で一晩攪拌した(Scheme 2)。エタノールから再結晶することで、2,4,6-トリフェニルブロモベンゼン **5** を収率 78% で得ることが出来た。構造は <sup>13</sup>C-NMR と GC-MS で同定した。GC-MS では同位体 <sup>79</sup>Br および <sup>81</sup>Br に対応する分子イオンピークが *m/z* 384 および 386 に相対比 1:1 で観測された。

##### 2-2. アリールジメトキシボランの合成検討

(1) グリニャール試薬を用いたアリールジメトキシボランの合成検討

合成したブロモ体 **5** とマグネシウムとの反応により、グリニャール試薬 **6** の調製を試みた (Scheme 3) (2)。加熱還流下、マグネシウム活性化剤 ( $I_2$  および  $BrCH_2CH_2Br$ ) の添加などの反応条件を検討したが、**6** を調製することはできなかった。THF への **5** の溶解度が低いこと、マグネシウムの活性化が不十分なことが原因として考えられた。

Scheme 3



## 2) リチオ体を用いたアリールジメトキシボランの合成検討

ブロモ体 **5** に  $Et_2O$  中  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  で  $n\text{-BuLi}$  を作用させることで、リチオ体 **6** を発生させた (Scheme 4)。これに  $B(OMe)_3$  を  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  で加えたのち、室温に昇温した。反応溶液をトリクロロシランで処理した後、生成した塩をろ過し、ろ液を濃縮した。反応混合物の  $^1\text{H-NMR}$  スペクトルを測定したところ、メトキシプロトンの領域には、強度が弱い複数のピークが観測され、**7** の生成を確認することはできなかった。

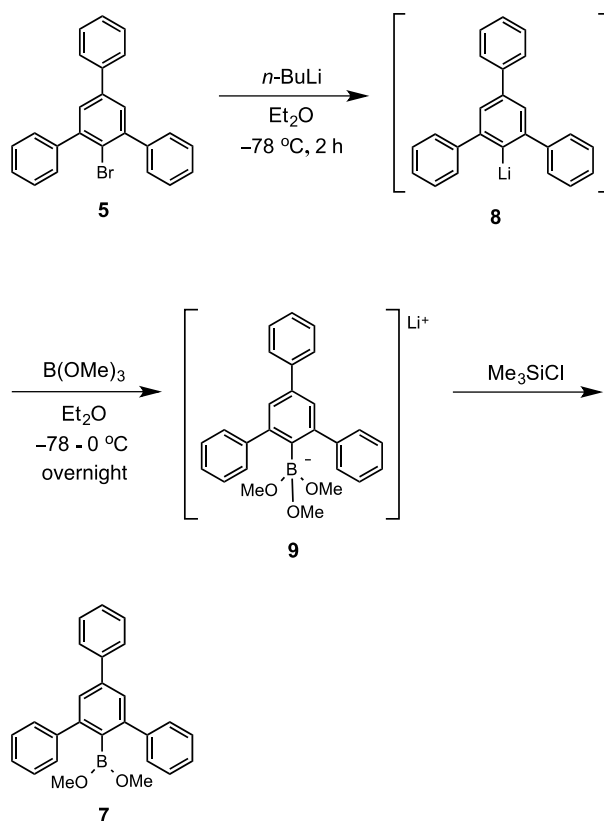
## 3. 結言

市販の **4** からブロモ体 **5** を合成した。**5** をグリニャール試薬 **6** およびリチオ体 **8** へと変換し、ジメトキシボラン **7** の合成を試みたが、現在のところ合成には成功していない。

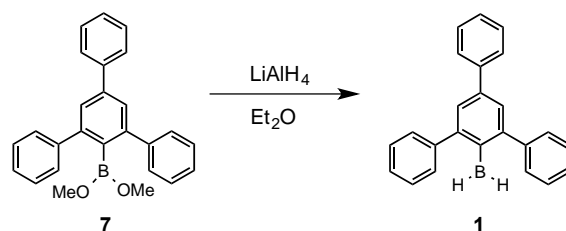
今後は活性化マグネシウムを用いたグリニャール試薬 **6** の調製およびリチオ体 **8** を用いた反応の反応条件の詳細な検討を行い、**7** の合成を検討する。さらに **7** を還元してアリールジヒド

ロボラン **1** を合成する予定である (Scheme 5)。

Scheme 4



Scheme 5



## 参考文献

- 1) Qu, Z.-W.; Zhu, H. *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 11989.
- 2) 植木幸広, 広島大学大学院理学研究科修士論文 (2013).