

問題 17 フラストレイテッドルイスペアを用いた小分子の活性化

電子対の受容体・供与体は各々ルイス酸・ルイス塩基と呼ばれる。

17.1) トリス (ペンタフルオロフェニル) ボラン $B(C_6F_5)_3$ はよく知られたルイス酸であり、オレフィンの重合に用いられる。三塩化ホウ素とブromoペンタフルオロベンゼンからトリス (ペンタフルオロフェニル) ボランを得るにはどのような反応をさせればよいか。

17.2) 立体障害があると、ルイス酸とルイス塩基の間における通常の結合の形成が妨げられる。 $B(C_6F_5)_3$ と $PH(t-Bu)_2$ の反応では単一の双性イオンのみが得られる。その構造を描け。(参考: Welch, G. C.; Juan, R. R. S.; Masuda, J. D.; Stephan, D. W. *Science* **2006**, *314*, 1124-1126.)

17.3) 前問 17.2 で得られた双性イオンと Me_2SiHCl の反応を書け。

17.4) 水素雰囲気下における $B(C_6F_5)_3$ と $P(t-Bu)_3$ の反応生成物の構造を描け。

17.5) 前問 17.4 で、通常の水素 H_2 ではなく HD を用いた場合、どのような生成物が生じうるか。すべて描け。

17.6) エチレン雰囲気下における $B(C_6F_5)_3$ と $P(t-Bu)_3$ の反応は単一の生成物を与える。その構造を描け。

17.7) 前問 17.6 の生成物を一酸化窒素雰囲気下で反応させた場合に得られる生成物の構造を描け。[訳注 1]

17.8) 二酸化炭素雰囲気下における $B(C_6F_5)_3$ と $P(t-Bu)_3$ の反応は単一の生成物を与える。その構造を描け。

訳注1: Scifinder で検索すると、 $B(C_6F_5)_3$ および $P(t-Bu)_3$ を NO と反応させた結果を報告する論文は発見されるが (Cardenas, A. J. P.; Culotta, B. J.; Warren, T. H.; Grimme, S.; Stute, A.; Froehlich, R.; Kehr, G.; Erker, G. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, *50*, 7567-7571.)、17.6 の生成物を一酸化窒素と反応させる報告は見当たらない。解答で提示されている構造はホウ素周りが 5 配位になっており、また形式電荷も正しくなく、正当性に疑問がある。なお、既にホウ素周りが 4 配位になっている 17.6 の生成物の代わりに、 $(C_6F_5)_2BCH_2CH_2PMes_2$ (ホウ素周りが 3 配位で、frustrated Lewis pair になっている; Mes は 2,4,6-トリメチルフェニル基) を用いた場合には、解答と類似した構造が得られている (上記の文献より)。