

令和 3 年 5 月 28 日現在

機関番号：15401

研究種目：若手研究

研究期間：2019～2020

課題番号：19K15544

研究課題名(和文)ジボロン遷移金属錯体：ホウ素化反応に見られる遷移金属のB-B結合活性化の解明

研究課題名(英文) Diboron transition metal complexes: a new strategy to study metal-assisted B-B bond activation in borylation reactions

研究代表者

SHANG RONG (SHANG, Rong)

広島大学・先進理工系科学研究科(理)・助教

研究者番号：70754216

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、遷移金属元素によるB-B結合活性化の機構を実験的に明らかにするために、配位子として含窒素三員環azadiboriridine(BNB)を用いて、B-B結合活性化の遷移状態モデルとみなせる金属-ジボロン錯体を合成した。BNB配位子のホウ素上の置換基を変化させ、11族、金(I)錯体形成における置換基の立体的および電子的効果を調査したところ、置換基を変化させた関連化合物の合成に成功した。さらに、金ジボロン錯体から含ホウ素N-ヘテロ環状カルベン(BNC)錯体を合成し、構造決定および物理的、化学的特性に及ぼすホウ素置換基による電子的効果を調べた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

遷移金属はジボロン(4)を活性化し、不飽和有機分子のホウ素化触媒として働くことが知られている。この反応によって、高度に官能基化されたアルケニルボリル化合物の位置および立体選択的な合成が可能になった。得られた有機ホウ素化合物は、続く鈴木-宮浦クロスカップリング反応などのC-C結合形成プロセスに広く利用され、付加価値の高い天然物、生理活性分子および機能性材料のビルディングブロックとして広く用いられるようになった。本研究は未解明であった触媒的ホウ素化プロセスの最初の、そして触媒サイクルで重要なステップである金属により促進されるB-B結合活性化のメカニズムに関しての知見を得ることができた。

研究成果の概要(英文)：This project investigates metal facilitated B-B bond activation, which is the initial, and some times reoccurring step, of the catalytic borylation processes. We developed a simple and generalized synthetic route to access rare isolable transition state-like mononuclear diboron complexes by using azadiboriridine (BNB) as a ligand and investigated their unprecedented structures, bonding and reactivity. This project identified metal co-ligands effect as well as the BNB ligand B-substituent effect on the chemo-selectivity of the B-B cleavage by the metal. This also led to discovery of novel reactivity of boron-gold complexes, which allowed small molecule activation.

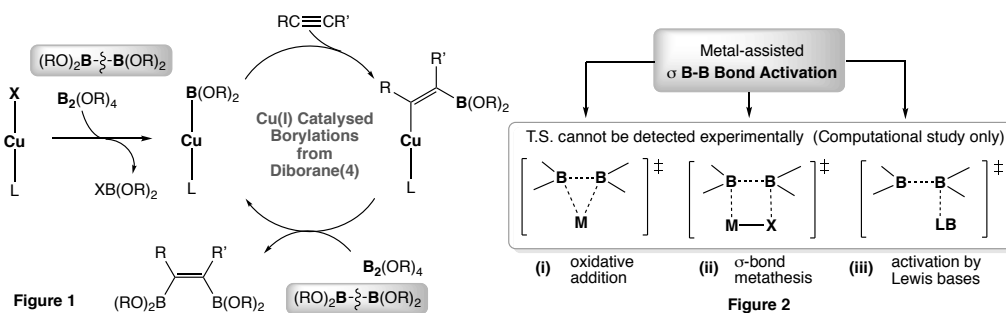
研究分野：構造有機化学および物理有機化学関連

キーワード：ホウ素 B-B結合活性化 金(I)錯体 ホウ素N-ヘテロ環状カルベン

様式 C-19, F-19-1, Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

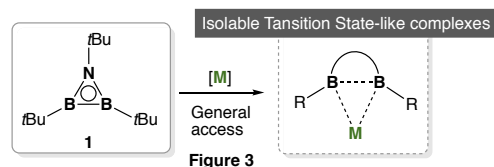
9-11 族遷移金属はジボロン(4)を活性化し、不飽和有機分子のホウ素化触媒として働くことが知られている。この反応によって、高度に官能基化されたアルケニルボリル化合物の位置および立体選択的な合成が可能になった(Fig. 1)。得られた有機ホウ素化合物は、続く鈴木-宮浦クロスカップリング反応などの C-C 結合形成プロセスに広く利用され、付加価値の高い天然物、生理活性分子および機能性材料のビルディングブロックとして広く用いられるようになった。近年では sp^3 C-H 結合活性化にみられるようにホウ素化反応そのものが多様化し、効率的かつ高選択的なホウ素化合物の合成法の開発に注目が集まっている。



B-B σ 結合の遷移金属による活性化は、ホウ素化触媒サイクルの核心をなす素反応であり、次の3つの機構が提唱されている。すなわち(i) 酸化的付加、(ii) σ 結合メタセシス、(iii) Lewis 塩基配位を介して B-B 結合開裂である(Fig. 2)。ボリルおよびジボリル金属錯体はホウ素化反応の中間体として単離されているものの、遷移金属に対して B-B σ 結合が η^2 で配位した単核ジボロン錯体の合成は最近まで全く知られていない。B-B σ 錯体は結合活性化の遷移状態に類似した構造であり、その性質には興味を持たれていたものの、反応活性種としての理論計算による検討に限られていた。こうした背景のもと、遷移金属触媒による B-B 結合活性化に関する知見を深めるためには、実験的に単離可能な化合物、特に 9~11 族の触媒活性金属での B-B σ 錯体の一般的な合成法の開発が不可欠である。ホウ素化触媒サイクルの真の活性種を単離することによって初めて構造と反応性の相関が明らかになる。

2. 研究の目的

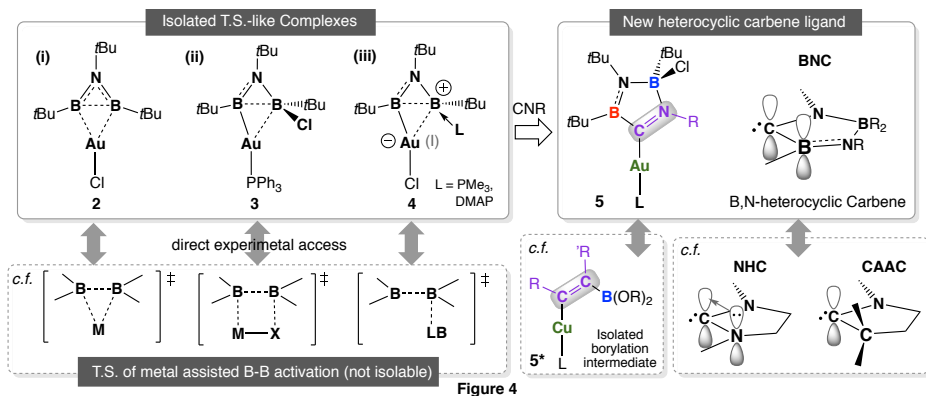
本研究課題の目的は、B-B 活性化の遷移状態モデルとみなせる単離可能な単核ジボロン錯体の簡便かつ拡張性に優れた合成法を開発し、未解明の構造、結合および反応性を調べることである。未解明であった触媒的ホウ素化プロセスの最初の、そして触媒サイクルで重要なステップである金属により促進された B-B 結合活性化のメカニズム解明に挑む。さらに、遷移金属に電気陽性な2つのホウ素原子が直接結合したことで発現すると期待される新規反応性についても精査する。



3. 研究の方法

申請者のごく最近、独自に開発した芳香族 2π 電子環状配位子トリ(*tert*-ブチル)アザジボリリジン (**1**, Fig. 3) と Au(I) 錯体との反応により、触媒的 B-B 結合活性化における遷移状態モデルとして提唱されている3つの異なる構造的特徴 (Fig. 2 i~iii) を有した単核ジボロン錯体 (B-B σ 錯体, **2-4**, Fig. 4) を、それぞれ作り分けることに成功した(*Dalton Trans.* 2018, Back cover)。**2-4** は、実際にイソニトリルと反応して、含ホウ素カルベン (BNC) が配位した錯体 (**5**, Fig. 4)

が得られた。これは Cu 触媒によるアルケンのホウ素化反応の中間体 (5*, Fig. 4) が得られる反応 (Fig. 1) と対応しており、2-4



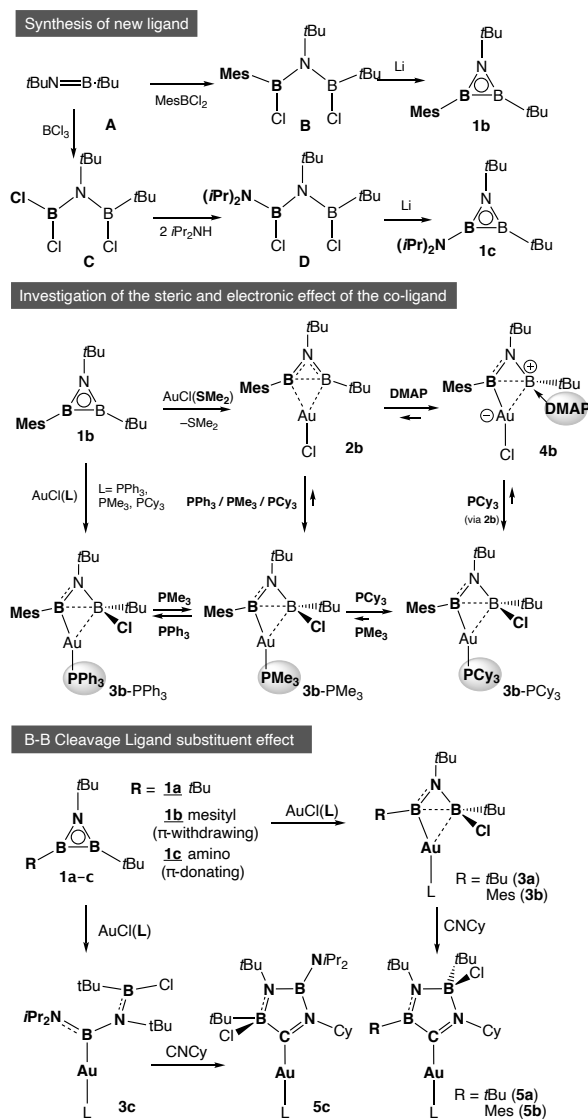
は B-B 結合活性化の活性種とみなせることがわかった。また、生成物である含ホウ素カルベン (BNC) (5, Fig. 4) は、N-ヘテロ環状カルベン(NHC)のホウ素類縁体であり、他の方法では合成できない新規環構造を有していることもわかった。B-B 結合を芳香族三員環に組み込むことで隣接する2つのホウ素原子間距離を精密制御し、B-B 結合活性化の遷移状態(TS)様構造の安定化を達成したことが、本研究課題の独自性の元となる。

4. 研究成果

既知の合成法を参考に、tBuNH₂ を原料として8段階で配位子前駆体 **1b** の合成を行った。**1b** と5種の金錯体と反応させるところ、容易に反応は進行し、ホウ素-金結合を有する錯体を得られた。合成した全ての金錯体の分子構造はX線結晶構造解析により明らかにした。そこから、**1a** の系と同様に3種類の構造の異なる錯体を得られることが明らかとなった。また、**1c** の前駆体を合成するために、(R)₂N-BCl₂ を **A** と反応させる従来の合成法を試したが、窒素原子の非共有電子対がホウ素に共役して反応は進行しなかった。そのため、三塩化ホウ素を用いてホウ素のみを挿入した類縁物 **C** を合成し、**C** に2当量のジイソプロピルアミンを添加することで配位子前駆体 **D** の合成に成功した。さらに、THF 溶媒下で厳密な温度管理を伴う適切な還元条件を見出、新規配位子である **1c** の合成及び単結晶 X 線回折による構造の同定に成功した。

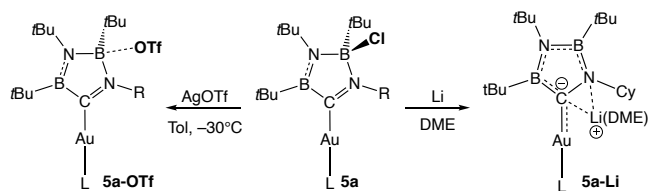
さらに、BNB-Amino 配位子(**1c**)を金錯体と反応させ、B-B 結合を開裂することが明らかとなった。**1c** シリーズについても全ての金錯体の分子構造を X 線結晶構造解析により明らかにすることに成功している。

また、BNB-Mes 配位子と BNB-Amino 配位子金錯体では求核剤であるイソシアニドとの反応により、新規ホウ素含有カルベン BNC 錯体の前



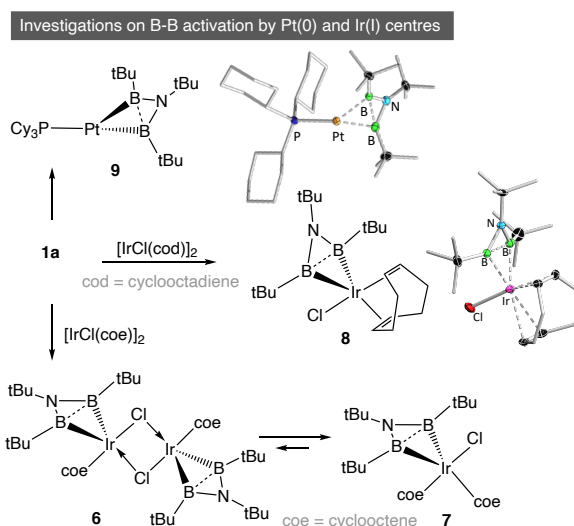
駆体を生成し, **5a-c** 錯体の X 線構造を得ることに成功している。

金(I)ジボロン錯体から含ホウ素 N-ヘテロ環状カルベン (BNC) 錯体を合成するため, 前駆体(**5a**)からのハロゲン引き抜き反応を検討した。**AgOTf** との反応では, 生成物の ¹H NMR 解



析より反芳香族化学種の生成が示唆された。そこで単結晶構造解析による固体中での分子構造を同定したところ, 予想に反して BNC 配位子ではなく, OTf がホウ素中心に配位した錯体(**5a-OTf**)であることが明らかになった。また, 還元による BNC 錯体の合成を試み, 種々の還元剤の検討により還元体の合成に成功した。還元反応では金属上ではなく配位子上の 2 電子還元が進行し, 配位子がレドックス活性を有す配位子として働くことを見出した。還元反応ではヘテロ環上の C-N 結合上に Li カチオンとの相互作用を持つ, 錯体 **5a-Li** が得られた。理論計算により配位子上の 2 電子還元が示唆され, NHC と等電子構造をもつ安定な 6π BNC 錯体の合成及び単離に成功した。

次に白金錯体 [Pt(PCy₃)₂]と BNB 配位子(**1a**)との反応を精査したところ, 新規 Pt-BNB 錯体(**9**)の合成, 単離, 構造解析に成功した。錯体(**9**)の詳細な分子構造を X 線結晶構造解析により明らかにしたところ, B-B 結合長(1.85 Å)は B-B 共有結合半径の合計(1.68 Å)よりも長く, かつ van der Waals 半径和(3.40 Å)よりも短いことが判明した。そのため, 白金とホウ素間の結合は酸化的付加というよりも, むしろ η^2 -B-B の σ 配位とみなすことができる。また, この結合様式は Au-BNB 錯体と類似している。次に BNB 配位子(**1a**)とイリジウム錯体との反応を行った。BNB 配位子(**1a**)と [IrCl(COE)₂]₂ との反応では平衡状態にある 2 種類の生成物を与えた。結果として, 最終的に二量体である **6** が X 線結晶構造解析によって同定された。すなわち, 最安定構造は二量体であるが, 溶液中では解離平衡にあると考えられ, 単量体 **7** では供与性の弱い配位子 COE が BNB 配位子(**1a**)と交換している。溶液中での挙動の詳細に関して, 今後さらなる検討が必要である。一方, [IrCl(COD)]₂ との反応では monomer とみなされる単一の生成物を与えた。それは, キレート効果により COD 配位子が強く配位するため, 配位子の交換は起きず, 架橋している Cl 原子とイリジウム間の結合の開裂が起こったためと考えられる。錯体(**8**)についても, 2つのホウ素間とイリジウムは B-B の σ 配位による 3 中心 2 電子結合を形成している。錯体(**8**), (**9**)に関しては, 先行研究における金錯体との比較のため, 今後イソシアニドをはじめとする様々な小分子との反応を行っていく予定である。



次に BNB 配位子(**1a**)とイリジウム錯体との反応を行った。BNB 配位子(**1a**)と [IrCl(COE)₂]₂ との反応では平衡状態にある 2 種類の生成物を与えた。結果として, 最終的に二量体である **6** が X 線結晶構造解析によって同定された。すなわち, 最安定構造は二量体であるが, 溶液中では解離平衡にあると考えられ, 単量体 **7** では供与性の弱い配位子 COE が BNB 配位子(**1a**)と交換している。溶液中での挙動の詳細に関して, 今後さらなる検討が必要である。一方, [IrCl(COD)]₂ との反応では monomer とみなされる単一の生成物を与えた。それは, キレート効果により COD 配位子が強く配位するため, 配位子の交換は起きず, 架橋している Cl 原子とイリジウム間の結合の開裂が起こったためと考えられる。錯体(**8**)についても, 2つのホウ素間とイリジウムは B-B の σ 配位による 3 中心 2 電子結合を形成している。錯体(**8**), (**9**)に関しては, 先行研究における金錯体との比較のため, 今後イソシアニドをはじめとする様々な小分子との反応を行っていく予定である。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 0件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Susukida Kohei, Lugo-Fuentes Leonardo I., Matsumae Shozo, Nakanishi Kazuki, Nakamoto Masaaki, Yamamoto Yohsuke, Shang Rong, Barroso-Flores Joaquin, Jimenez-Halla J. Oscar C.	4. 巻 39
2. 論文標題 A Digallane Gold Complex with a 12-Electron Auride Center: Synthesis and Computational Studies	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Organometallics	6. 最初と最後の頁 4372 ~ 4379
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.organomet.0c00557	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Zhang Lei, Oishi Takumi, Gao Liuzhou, Hu Shiyu, Yang Linlin, Li Wei, Wu Shengjun, Shang Rong, Yamamoto Yohsuke, Li Shuhua, Wang Wei, Zeng Guxiang	4. 巻 21
2. 論文標題 Catalytic Dehydrogenation of Ammonia Borane Mediated by a Pt(0)/Borane Frustrated Lewis Pair: Theoretical Design	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 ChemPhysChem	6. 最初と最後の頁 2573 ~ 2578
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/cphc.202000661	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計3件（うち招待講演 1件/うち国際学会 1件）

1. 発表者名 Rong Shang
2. 発表標題 Understanding B-B cleavage of tri(tert-butyl)azadiboriridines by late transition metals
3. 学会等名 The 2nd international Conference on Boron Chemistry (ICBC-II) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Rong Shang
2. 発表標題 Cleavage Of B-B Bond by Late Transition Metal Complexes
3. 学会等名 第35回 有機合成化学協会中国四国支部 若手化学者のための化学道場 (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Rong Shang
2. 発表標題 トリ(tert-ブチル)アザジポリリジンを用いた高周期遷移金属元素の多様な反応
3. 学会等名 第66回有機金属化学討論会
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関