

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年 6月21日現在

機関番号：32641

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2009～2010

課題番号：21685006

研究課題名（和文）低原子価ホウ素化合物を基盤とした有機化学および触媒化学

研究課題名（英文）Organic and catalysis chemistry based on low-valent boron compounds

研究代表者

山下 誠 (YAMASHITA MAKOTO)

中央大学・理工学部・准教授

研究者番号：10376486

研究成果の概要（和文）：本研究では、(1)ボリルアニオンの化学の開拓、特に第2周期 p-ブロック元素とホウ素との結合生成に関する検討およびこれらにより得られる生成物の有機合成化学への応用、(2)ホウ素中心ラジカルおよび低酸化数ホウ素化学種ボリレンの合成の試みと光活性化ボリルラジカル生成の確認、(3)含ホウ素多座配位子を有する遷移金属錯体の合成と性質の解明およびこれらの触媒化学への応用検討、の3項目に関して研究を行った。

研究成果の概要（英文）：This research project has achieved the followings. (1) Exploration of chemistry of boryl anion, especially for the formation of boron-containing chemical bond with second-row p-block elements, and application of the resulting products for organic syntheses. (2) Attempt to synthesize boron-centered radical and low-oxidation state boron compound, borylene, and confirmation of photo-activated boryl radical species. (3) Syntheses and properties of transition-metal complexes bearing a boron-containing multidentate ligand and their application to catalysis.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
平成21年度	16,400,000	4,920,000	21,320,000
平成22年度	5,400,000	1,620,000	7,020,000
年度			
年度			
年度			
総計	21,800,000	6,540,000	28,340,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・有機化学

キーワード：有機元素化学・ラジカル・触媒

1. 研究開始当初の背景

有機化学の長い歴史の中で、水素化ホウ素化合物の化学、ルイス酸触媒としての利用、鈴木-宮浦クロスカップリング反応など、ホウ素化合物の果たしてきた役割は非常に大きい。最近ではまた、ホウ素が導入されたπ共役系化合物など、有機材料としての有機ホウ素化合物にも注目が集まっている。一般にこれらの有機ホウ素化学においては、ホウ素原子がルイス酸として働くことで sp^2 および

sp^3 混成軌道を有する状態間で相互変換することが全ての反応の鍵となっている。

このような背景の中、我々は最近、ルイス塩基として振る舞う新規アニオン性 sp^2 ホウ素化合物、ボリルリチウムを発見した (*Science* **2006**, *314*, 113)。このボリルリチウムにより、含ホウ素化合物の合成が可能な範囲がかなり広がると考えられるため、今後の周辺分野への応用が期待されている (*Science*, *C&EN*, *Chemistry World* 他、合計6誌に紹

介記事)。

これまでに我々は、ボリルリチウムを用いた 11 族遷移金属のボリル錯体合成を報告している。しかしその後、これらのボリル錯体による触媒反応を試みると、ボリル配位子は他の共有結合配位子と反応することで金属中心から脱離してしまい、支持配位子として使うことが難しいことが明らかになった。また、ボリルアニオンとハロゲン化アルキルの反応では、ホウ素上のハロゲン化が主に確認され、ボリルアニオンからの電子移動反応が容易であることが示唆された。これらのことより、申請者はボリル配位子の電荷を中性にした塩基安定化ボリレン配位子の単離と応用、ボリルアニオンの一電子酸化反応によるボリルラジカルの単離を着想するに至った。

本研究計画において鍵となる化学種、ボリルアニオン、ボリルラジカル、塩基安定化ボリレンはいずれも低原子価である。しかしながらこれらの化学種は低配位状態であるため、いずれも対応する 2 量体(ジボラン(4)ジアニオン、ジボラン(4)、塩基安定化ジボレン)が安定である。これに対してフリーのボリレンやジボレンは不安定であり、反応中間体として仮定され、ESR によりアルゴンマトリックス中 4 K で、また質量分析により観測されていたが、安定に単離された例はない。また、塩基安定化ボリレンは単離した例はないが、金属に結合したボリル配位子のホウ素原子上での反応により、塩基安定化ボリレン錯体が合成されており、塩基安定化ボリレン配位子は非常に強い σ -donor 性を有することがわかっている。このように本研究計画において目的とする化学種はいずれも低配位となるため、申請者がボリルアニオンを初めて単離する際にとった「嵩高い置換基を用いて 2 量化を抑制する」戦略が有効になると考えられる。

2. 研究の目的

以下の 3 つを中心に研究を進めることを目的とした。

(1) 申請者がこれまで推進してきた 1 価ホウ素化学種であるボリルアニオンの化学を拡張して、有機化学に対する応用範囲を広げる。

(2) ボリルアニオンを 1 電子酸化することで得られると考えられる 2 価ホウ素化学種ボリルラジカルの観測と単離、新たな有機ホウ素反応剤としての応用を試みる。

(3) 中性の 1 価ホウ素化学種ボリレンへ塩基を配位させて安定化し、単離することで有機金属化学における超電子供与性支持配位子としての応用、特に遷移金属触媒化学における含窒素複素環カルベン(以後 NHC と略)の電子供与性を凌駕する配位子としての応用を試みる。

3. 研究の方法

以下三項目に分類し、それぞれの項目において小分類を行い、研究計画を立てた。

(1) ボリルアニオン

(1a) 現在非常に大きいボリルリチウムの骨格は、どこまで変化させることが可能なのか。窒素上の置換基と共に母骨格の異なるボリルリチウムの合成も検討する。(1b) ボリルリチウムは有機化合物の各種官能基とどのような反応をするのか。アルケンやアルキンに対しても付加は可能なのか。反応後のホウ素置換基は他の反応に使えるのか。これまでに得られている知見と合わせて系統的な理解を得る。(1c) 各種酸との反応によるボリルリチウムの塩基性の評価、(1d) ボリルアニオンの対カチオンの検討。各種アルカリ金属との反応を検討する。の 4 点を目標とする。

(2) ボリルラジカル

(2a) ボリルリチウムの一電子酸化によるボリルラジカルの合成と単離、(2b) ボリルマグネシウム、ボリル銅、ボリル亜鉛等のボリルアニオンを前駆体として用いる検討、(2c) ボリルラジカルの電気化学測定やスピン特性の評価、(2d) ラジカル反応試剤として他の化合物との反応を探索、の 4 点を目標とする。

(3) 塩基安定化ボリレン

(3a) 種々のモノアニオン性 2 座配位子を有するジハロボラートの合成と還元反応による塩基安定化ボリレン発生の試み、(3b) 単離した塩基安定化ボリレンの HOMO エネルギーの評価および錯体形成時の配位子としてのドナー性の評価、置換基の組み合わせによるドナー性の違いの見積もり、(3c) NHC が広く使用されている触媒反応系に対する塩基安定化ボリレンの適用と、超電子供与性配位子が触媒反応に対して与える影響の検討、の 3 点を目標とする。

4. 研究成果

(1) ボリルアニオンの化学の展開

ボリルリチウムとベンズアルデヒドの反応による Bora-Brook 転位反応を発見した。ここではボリルアニオンがアルデヒドに付加した際に発生するアルコキシド中間体が分子内でホウ素原子を求核攻撃することで、骨格転位したカルボアニオンが発生することを重水素化実験等により明らかにした。

一方、ボリルシアノクプラートとアルキン、炭素求電子種との連続反応によるカルボホウ素化の開発を達成した。ここではボリルシアノクプラートの構造を初めて明らかにしたことに加えて、アルキンに対してボリルシアノクプラートが付加をして発生するアルケニル銅中間体が、炭素求電子種と反応することで 4 置換ボリルアルケンが得られることがわかった。

また、ボリルリチウムを三フッ化ホウ素に対して求核的に導入することで、直鎖状トリボランの合成に成功した。直鎖状のホウ素化合

物はこれまでに1例のみが合成されているが、本手法によりいくつかの誘導体が合成可能なことを明らかにした。また、フッ素置換トリボランのハロゲン交換反応により塩素置換トリボランへと導き、これを銀塩と反応させると、ジエチルエーテルと反応する化学種が生成することが明らかになった。直線状のカチオン性トリボランが発生していると考えられるが、不安定性のため単離は不可能であった。

ボリルリチウムはボランと反応して、ホウ素置換トリヒドロボラートを与えることも明らかにした。このホウ素置換トリヒドロボラートはラジカル水素ドナーとして反応し、これまでに報告されている含窒素複素環カルベン-BH₃錯体よりも良い収率を与えるラジカル水素ドナーとして働くこともわかった。

また、予備的にはあるが、ボリルリチウムと水素分子との反応が進行することが明らかになり、水素分子の不均衡開裂という点でも、低酸化数ホウ素化合物が反応したという点でも興味深い結果を得た。

(2) ホウ素中心ラジカルの発生の試み

分子内にオキサゾリンまたはアミノ配位子を有するアミノジフルオロボランを合成し、これを還元することで塩基安定化ボリレンの発生を検討したが、予期せぬ転位反応によって、目的とした塩基安定化ボリレンは得られないことがわかった。

一方、かさ高い置換基を有するb-ジケチミナート型配位子を有するジフルオロボランを合成し、これをカリウムグラファイトで還元したところ、NMR サイレントなラジカル種が生成していることが明らかになった。このラジカル種はホウ素以外の部分に不対電子が非局在化していることが計算化学より明らかになったが、可視光存在下でのベンゾキノとの反応において、B-O結合が生成していることが判明した。これは上記のジケチミナート非局在化ラジカルが可視光照射下でホウ素ラジカルとして反応したことを示しており、ホウ素ラジカルとしての反応性に興味を持たれる。

(3) 含ホウ素 PBP ピンサー型配位子を有する金属錯体の合成と反応性の解明

新規含ホウ素多座配位子を新たに合成し、これを用いてイリジウム錯体の合成を行った。これらのイリジウムボリル錯体はその金属中心において配位子置換反応や酸化還元反応が可能であり、ボリル錯体においてボリル配位子が支持配位子として機能した初めての例となった。

また、同じ配位子を用いてロジウム錯体を合成したところ、炭化水素活性化反応の中間体モデルとなり得る T 字型 14 電子錯体を単離することに成功した。この低配位型錯体はπ受容性配位子である一酸化炭素・窒素・エチ

レンと瞬時に反応し、それぞれ逆電子供与により配位した構造の錯体が得られた。特に窒素分子との反応において、グローブボックスの内部のアルゴンに少量含まれる窒素分子が固体のロジウム錯体とも反応することが明らかになった。

一方で、3 配位 PBP-Rh 錯体はフェノールや 1 級アルコールの水酸基と瞬時に反応することが明らかになり、それぞれの場合において PBP-Rh ヒドリドフェノキシド錯体の生成・PBP-Rh カルボニル錯体の生成を観測した。種々の反応機構解析実験によって、これらの反応は OH 結合の酸化的付加反応により開始され、フェノールの場合はここで反応が止まるのに対し、1 級アルコールでは酸化的付加後にβ-水素脱離が進行してアルデヒドを遊離、続いてアルデヒドの CH 結合が酸化的付加、さらにアルキル基の移動を経由後にアルカンが脱離してカルボニル錯体を与える反応が進行したことを明らかにした。一方、2 級アルコールを用いたときも同様にカルボニル錯体を与えたが、3 級アルコールを基質として 3 配位 PBP-Rh 錯体と反応させたところ、反応は触媒的に進行し、骨格転位を経由した生成物を与えることが明らかとなり、これは PBP 金属錯体を用いた初めての触媒反応の例となった。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 16 件)

- (1) Yamashita, M.; Moroe, Y.; Yano, T.; Nozaki, K., "A catalytic synthesis of dialkylamines from alkylamines using neopentyl-substituted PNP pincer-iridium complex", *Inorg. Chim. Acta* **2011**, *363*, 15-18. 査読有
- (2) Yamashita, M., "Development of highly efficient one-pot processes using orthogonal tandem catalyst", *Shokubai* **2011**, *53*, 310-312. 査読有
- (3) Yamashita, M., "Creation of Nucleophilic Boryl Anions and Their Properties", *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2011**, *84*, 983-999. 査読有
- (4) Tanaka, R.; Yamashita, M.; Chung, L. W.; Morokuma, K.; Nozaki, K., "Mechanistic Studies on the Reversible Hydrogenation of Carbon Dioxide Catalyzed by an Ir-PNP Complex", *Organometallics* **2011**, *30*, 6742-6750. 査読有
- (5) Okuno, Y.; Yamashita, M.; Nozaki, K., "One-Pot Carboboration of Alkynes Using Lithium Borylcyanocuprate and the Subsequent Suzuki-Miyaura Cross-Coupling

of the Resulting Tetrasubstituted Alkenylborane”, *Eur. J. Org. Chem.* **2011**, *2011*, 3951-3958. 査読有

(6) Okuno, Y.; Yamashita, M.; Nozaki, K., “Borylcyanocuprate in a One-Pot Carboboration by a Sequential Reaction with an Electron-Deficient Alkyne and an Organic Carbon Electrophile”, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 920-923. 査読有

(7) Hayashi, Y.; Segawa, Y.; Yamashita, M.; Nozaki, K., “Syntheses and properties of triborane(5)s possessing bulky diamino substituents on terminal boron atoms”, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 5888-5890. 査読有

(8) Yamashita, M.; Nozaki, K., “Boryl Anion: Syntheses and Properties of Novel Borylmetals”, *J. Synth. Org. Chem., Jpn.* **2010**, *68*, 359-369. 査読有

(9) Yamashita, M.; Aramaki, Y.; Nozaki, K., “Reduction of base-stabilized difluoroboranes to induce rearrangement reactions”, *New J. Chem.* **2010**, *34*, 1774-1782. 査読有

(10) Yamashita, M., “Nucleophilicity of a Base-Stabilized Borole Anion at the Boron Center”, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 2474-2475. 査読有

(11) Takahashi, K.; Yamashita, M.; Ichihara, T.; Nakano, K.; Nozaki, K., “High-Yielding Tandem Hydroformylation/Hydrogenation of a Terminal Olefin to Produce a Linear Alcohol Using a Rh/Ru Dual Catalyst System”, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 4488-4490. 査読有

(12) Nozaki, K.; Aramaki, Y.; Yamashita, M.; Ueng, S.-H.; Malacria, M.; Lacôte, E.; Curran, D. P., “Boryltrihydroborate: Synthesis, Structure, and Reactivity as a Reductant in Ionic, Organometallic, and Radical Reactions”, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 11449-11451. 査読有

(13) Terabayashi, T.; Kajiwara, T.; Yamashita, M.; Nozaki, K., “Group-4 Transition-Metal Boryl Complexes: Syntheses, Structures, Boron-Metal Bonding Properties, and Application as a Polymerization Catalyst”, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 14162-14163. 査読有

(14) Tanaka, R.; Yamashita, M.; Nozaki, K., “Catalytic Hydrogenation of Carbon Dioxide Using Ir(III)-Pincer Complexes”, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 14168-14169. 査読有

(15) Segawa, Y.; Yamashita, M.;

Nozaki, K., “Diphenylphosphino- or Dicyclohexylphosphino-Tethered Boryl Pincer Ligands: Syntheses of PBP Iridium(III) Complexes and Their Conversion to Iridium-Ethylene Complexes”, *Organometallics* **2009**, *28*, 6234-6242. 査読有

(16) Segawa, Y.; Yamashita, M.; Nozaki, K., “Syntheses of PBP Pincer Iridium Complexes: A Supporting Boryl Ligand”, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 9201-9203. 査読有

[学会発表] (計 26 件)

(1) ネオペンチル置換PCPピンサー型配位子を有するイリジウム錯体の合成と炭化水素の脱水素化反応へ向けた応用 谷口諒・山下誠・野崎京子 第 61 回錯体化学討論会 岡山理科大学 岡山 2011 年 9 月 17-19 日 2Da-06 (口頭)

(2) Syntheses and properties of transition metal complexes bearing a boron-based PBP-pincer ligand, Makoto Yamashita, IME Boron XIV, Naigarafalls, Ontario, Canada, 2011 年 9 月 11-15 日

(3) Synthesis and Properties of Lithium Boryltrihydroborate Yoshitaka Aramaki, Makoto Yamashita, Shau-Hua Ueng, Max Maracria, Emmanuel Lacote, Dennis P. Curran, Kyoko Nozaki, IME Boron XIV, Naigarafalls, Ontario, Canada, 2011 年 9 月 11-15 日 FL33 (poster & flash talk)

(4) Rational Design of Ru-Catalysts for normal-Selective Hydroformylation and Tandem Hydroformylation/Hydrogenation (合理的にデザインした Ru 触媒による直鎖選択的ヒドロホルミル化とタンデム型ヒドロホルミル化/水素化) 高橋 講平・山下誠・田中善幸・野崎京子 第 58 回有機金属化学討論会 名古屋大学千種キャンパス 愛知 2011 年 9 月 7-9 日 P2A-15 (ポスター)

(5) Syntheses and properties of transition metal complexes bearing a boron-based PBP-pincer ligand, Makoto Yamashita, IUPAC World Chemistry Congress (Puerto Rico) 2011 年 8 月 2 日

(6) Ir-PNP 錯体による二酸化炭素-水素とギ酸の触媒的相互変換 日本化学会第 91 春季年会 田中亮・山下誠・野崎京子 4C5-19 2011 年 3 月 22-25 日

(7) Ir-PNP 錯体を用いた二酸化炭素の触媒的水素化: 実験と計算化学を併用した機構解析 日本化学会第 91 春季年会 田中亮・山下誠・Chung Lung Wa・諸熊 奎治・野崎京子 4C5-17 2011 年 3 月 22-25 日

(8) Ru 触媒の合理的デザインによる 1-アルケンからの直鎖アルデヒドの選択的合

成およびタンデム反応による直鎖アルコールの直接合成 日本化学会第 91 春季年会 高橋講平・山下誠・野崎京子・田中善幸 3A7-31 2011 年 3 月 22-25 日

(9) リチウムポリルトリヒドロボラートの合成と反応 日本化学会第 91 春季年会 荒巻 吉孝・山下 誠・Ueng, Shau-Hua・Malacria, Max・Lacote, Emmanuel・Curran, Dennis P.・野崎 京子 2C4-13 2011 年 3 月 22-25 日

(10) PBP ピンサー型配位子を有するロジウム錯体の合成と性質 第 60 回錯体化学討論会・第 60 回記念錯体化学 OSAKA 国際会議 長谷川万紀・瀬川泰知・山下誠・野崎京子 2Aa-03 2010 年 9 月 27-30 日

(11) Ir-PNP 錯体を用いた二酸化炭素の水素化によるギ酸合成 第 57 回有機金属化学討論会 田中亮・山下誠・野崎京子 P1C-03 2010 年 9 月 16-18 日

(12) Kinetic Analysis of C-OH Bond-Forming Reductive Elimination 第 57 回有機金属化学討論会 林佑実・和田真治・山下誠・野崎京子 P3A-01 2010 年 9 月 16-18 日

(13) 塩基安定化ジフルオロボランの還元 第 21 回基礎有機化学討論会 荒巻吉孝・山下誠・野崎京子 1P18 2010 年 9 月 9-11 日

(14) C-OH 結合を生成する還元的脱離の観測 日本化学会第 90 春季年会 林佑実・和田真治・山下誠・野崎京子 1B218 2010 年 3 月 26-29 日

(15) Ir-PNP 錯体触媒を用いた二酸化炭素の水素化における反応機構解析 日本化学会第 90 春季年会 田中亮・山下誠・野崎京子 3F154 2010 年 3 月 26-29 日

(16) PBP ピンサー型配位子を有するロジウム錯体の合成と性質 日本化学会第 90 春季年会 長谷川万紀・瀬川泰知・山下誠・野崎京子 3B232 2010 年 3 月 26-29 日

(17) Rh/Ru 混合触媒系を用いた末端オレフィンのヒドロホルミル化-水素化による直鎖アルコールの一段合成 日本化学会第 90 春季年会 高橋講平・山下誠・市原健生・中野幸司・野崎京子 1F213 2010 年 3 月 26-29 日

(18) ベンゾイルボランと求核種の反応:Bora-Brook 転位 日本化学会第 90 春季年会 境野裕健・山下誠・野崎京子 3G316 2010 年 3 月 26-29 日

(19) ボリルクプラートとアルキン、炭素求電子剤との反応によるカルボホウ素化 日本化学会第 90 春季年会 奥野友里・山下誠・野崎京子 2F309 2010 年 3 月 26-29 日

(20) Syntheses and Properties of Group 9 Metal Complexes Bearing a Boron-Based PBP Pincer Ligand 第 6 回有機元素化学セ

ミナー Yasutomo Segawa, Maki Hasegawa, Makoto Yamashita, Kyoko Nozaki P-001 2010 年 2 月 19-20 日

(21) Rh/Ru 混合触媒系を用いた末端オレフィンのヒドロホルミル化-水素化による直鎖アルコールの一段合成 第 104 回触媒討論会 高橋講平・山下誠・市原 健生・中野幸司・野崎京子 2P24 2009 年 9 月 27-30 日

(22) Ir-PNP トリヒドリド錯体を用いた二酸化炭素の水素化反応とその反応機構の考察 第 59 回錯体化学討論会 田中亮・山下誠・野崎京子 1Da-08 2009 年 9 月 25-27 日

(23) Syntheses and Properties of Group-9 Transition Metal Complexes Bearing a PBP Pincer Ligand 第 26 回有機合成化学セミナー Yasutomo Segawa, Maki Hasegawa, Makoto Yamashita, Kyoko Nozaki P-56 2009 年 9 月 16 日

(24) アルキンのカルボホウ素化反応 第 26 回有機合成化学セミナー 奥野友里・山下誠・野崎京子 P-57 2009 年 9 月 16 日

(25) 塩基安定化ポリレンの合成 第 26 回有機合成化学セミナー 荒巻吉孝・山下誠・野崎京子 P-62 2009 年 9 月 16 日

(26) 4 族金属ポリル錯体の合成と性質 第 26 回有機合成化学セミナー 寺林知美・山下誠・野崎京子 P-61 2009 年 9 月 16 日

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

[その他]

<http://www.chem.chuo-u.ac.jp/~element/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

山下 誠 (YAMASHITA, MAKOTO)
中央大学・理工学部・准教授
研究者番号: 10376486

(2) 研究分担者

該当無し

(3) 連携研究者

該当無し