

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 21 日現在

機関番号：34419

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2012～2014

課題番号：24350031

研究課題名(和文) 典型元素不飽和結合化学種の合成と小分子の活性化

研究課題名(英文) Synthesis of unsaturated main group elements compounds and their application for activation of small molecules

研究代表者

松尾 司 (MATSUO, Tsukasa)

近畿大学・理工学部・准教授

研究者番号：90312800

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,000,000円

研究成果の概要(和文)：独自に開発した「縮環型立体保護基(Rind基)」の導入により、ホウ素やケイ素、リンなどを含む新しい不飽和結合化学種を合成した。それらの分子構造や化学結合について実験化学と理論化学の両面から解明した。また、結合電子に由来する特異な反応性について調査した。特に、新奇な水素化ホウ素化合物を合成し、それらの分子構造をX線結晶構造解析により決定するとともに、水素分子や一酸化炭素などの小分子との反応性について調査した。

研究成果の概要(英文)：Novel unsaturated compounds of boron, silicon, phosphorus, etc. have been synthesized by the introduction of the fused-ring bulky "Rind" groups, which we have recently developed. Their molecular structures and chemical bonding have been elucidated by the experimental and theoretical studies. We have also examined the reactivity of the resulting unsaturated main group elements compounds. Especially, we have focused on the synthesis of new hydroboron compounds, and their structures clearly confirmed by X-ray crystallography. The reactions of the dihydrodiborane(4) with small molecules such as dihydrogen and carbon monoxide have been investigated.

研究分野：無機化学

キーワード：典型元素 不飽和結合 ホウ素 水素化ホウ素化合物 ジボラン X線結晶構造解析 ジホスフェン リ

### 1. 研究開始当初の背景

1981年に「かさ高い置換基による速度論的安定化」の概念により、ケイ素やリンの二重結合が初めて作られて以来、多くの化学者によって様々な立体保護基が提案され、典型元素の低配位構造と多重結合に関する研究が進んできた。近年では、ケイ素-ケイ素三重結合「ジシリル」やルイス塩基で安定化されたホウ素-ホウ素二重結合「ジボレン」の合成も達成された。最初の発見から30年を経た今日、「典型元素不飽和結合の基礎化学」は着実に発展を続けてさらに深化を遂げている。そして、これらの「新しい不飽和結合」の特異な結合電子に着目した物性と反応性の探究を図るべきときが到来したといえる。研究代表者独自の幅広い物質創成と物質変換をバックグラウンドとし、新たな展開として、本研究を開始した。

### 2. 研究の目的

新規な典型元素不飽和結合化学種を合成し、小分子の活性化など反応性の開拓を通して、典型元素化合物に関する先駆的な研究を格段に発展させることを目的とした。独自に開発した「縮環型立体保護基 (Rind 基)」を導入することで、ホウ素やケイ素、リンなどを含む新しい不飽和結合化学種を合成し、分子構造や化学結合について解明するとともに、結合電子に由来する特異な反応性を探求する。これまでに見いだした先駆的知見をプラットフォームにして、学術的にも価値の高い「典型元素不飽和結合化合物」を創り出し、従来では困難であった安定小分子の活性化を実現するなど「機能性典型元素化合物」の化学を開拓・発展させることを目標とした。

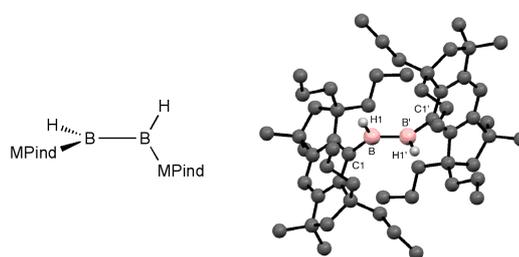
### 3. 研究の方法

合成化学者(研究代表者)と結晶学者(研究分担者)との共同研究により実験化学を強力に推進するとともに、理論化学者とも密接に連携して、「典型元素不飽和結合化学種」に関する研究を多面的に発展させる。

### 4. 研究成果

#### (1)水素化ホウ素化合物の合成と構造

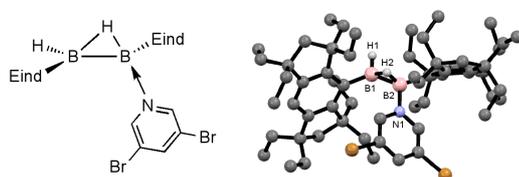
Rind 基を用いて学術的にも価値の高い新奇な水素化ホウ素化合物を合成した。ジボラン(6)の前駆体であるトリヒドロボレート単離し、分子構造を X 線結晶構造解析により決定した。結晶中では、2つのトリヒドロボレートが2つのリチウムカチオンで架橋された二量体構造を形成し、B-H...Li<sup>+</sup>のアゴスティック相互作用が観測された。ジヒドロジボラン(4)では、かさ高い Eind 基が置換すると「二重水素架橋体」のみが選択的に生成するのに対し、よりかさ高い MPind 基が置換すると「末端水素体」のみが選択的に生成することを突き止めた。分子構造を X 線結晶構造解析によって決定し、NMR 研究や理論計算により結合状態について明らかにした。



ジヒドロジボラン (4) 末端水素体の分子構造

#### (2)水素化ホウ素化合物とルイス塩基との反応

電子不足なホウ素の多重結合化学種は研究例が少ない。ジヒドロジボラン(4)とピリジン類との反応では、1つの架橋水素と1つの末端水素を有する「ジボラン(4)・ピリジン付加体」が生成することを見いだした。ピリジン類やビピリジンが配位することで、新奇な共役電子系が構築できることを実験化学と理論化学とのインタープレイによって明らかにした。水素架橋ジボロンユニットが、共役電子系の構成単位として機能することを突き止めた。

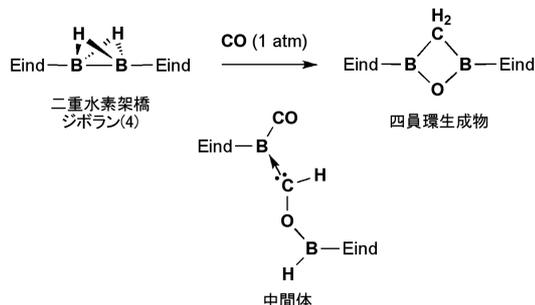


ジヒドロジボラン (4) ピリジン付加体の分子構造

#### (3)水素化ホウ素化合物と小分子との反応

ジボラン(6)の重水素化体と水素分子(H<sub>2</sub>)との反応では、常温・常圧の穏和な条件下、シグマボンドメタセシスによる H/D 交換反応が進行した。また、ジボラン(6)と N-ヘテロ環状カルベン(NHC)との反応では「モノボラン・NHC 付加体」が生成した。ジボラン(6)の溶液中における単量体(モノボラン)としての反応性を明らかにした。

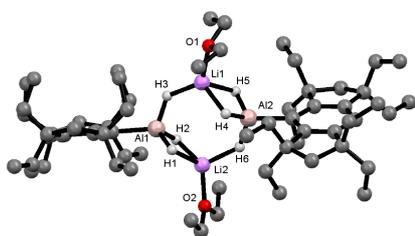
ジヒドロジボラン(4)と一酸化炭素(CO)との反応では、常温・常圧の穏和な条件下、一酸化炭素の C-O 結合の水素化切断反応が進行した。四員環生成物、および、ホウ素間に OCH ユニットが架橋した中間体を単離し、分子構造を X 線結晶構造解析により決定した。典型元素を用いた一酸化炭素の活性化に関する最先端の知見を得た。



ジヒドロジボラン (4) と一酸化炭素との反応

#### (4)水素化アルミニウム化合物の合成

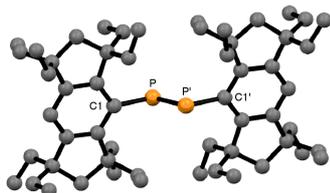
Rind 基を用いてホウ素と同じ 13 族元素であるアルミニウムの水素化物を合成した。電気陰性度の差に基づき (H:2.20, B:2.01, Al:1.47) Al-H 結合は B-H 結合よりも高度に分極しており、より反応活性である。Rind 基を有するトリヒドロアルミネートを合成・単離し、分子構造を X 線結晶構造解析によって決定した。また、トリヒドロアルミネートとクロロシランとの反応によりジアラン(6)に合成変換した。



トリヒドロアルミネートの分子構造

#### (5)ジホスフェンの反応性

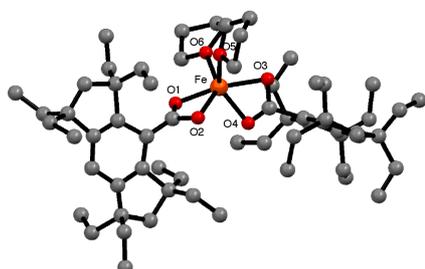
Rind 基を有するジホスフェンを合成し、分子構造を X 線結晶構造解析によって決定するとともに、酸化還元特性について調査した。ジホスフェンと酸素分子( $O_2$ )との反応では、混合原子価リン不飽和化合物である「ジホスフェンオキシド」が生成した。また、ジホスフェンの還元反応に関する予備的な知見を得た。



ジホスフェンの分子構造

#### (6)カルボキシラート配位子の開発

かさ高い Rind 基による速度論的安定化とキレート配位による熱力学的安定化を組み合わせた新しい配位子デザインとして、かさ高いカルボキシラート配位子を開発した。配位不飽和な典型元素化合物の安定化だけではなく、遷移金属錯体の補助配位子としても期待できる結果を得た。鉄二価単核カルボキシラート錯体を合成し、分子構造を X 線結晶構造解析により決定した。



カルボキシラート鉄錯体の分子構造

#### 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12件)

“Synthesis and Characterization of Diphosphenes Bearing Fused-Ring Bulky Rind Groups”, B. Li, S. Tsujimoto, Y. Li, H. Tsuji, K. Tamao, D. Hashizume, T. Matsuo, *Heteroatom Chem.* **25**, 612–618 (2014). DOI 10.1002/hc (査読有)

“An Isolable Diborane(4) Compound with Terminal B–H Bonds: Structural Characterization and Electronic Properties”, Y. Shoji, S. Kaneda, H. Fueno, K. Tanaka, K. Tamao, D. Hashizume, T. Matsuo, *Chem. Lett.* **43**, 1587–1589 (2014). doi:10.1246/cl.140507 (査読有)

“Reactions of Diaryldibromodisilenes with N-Heterocyclic Carbenes: Formation of Formal Bis-NHC Adducts of Silyliumylidene Cations”, T. Agou, N. Hayakawa, T. Sasamori, T. Matsuo, D. Hashizume, N. Tokitoh, *Chem. A Eur. J.* **20**, 9246–9249 (2014). DOI: 10.1002/chem.201403083 (査読有)

“A Convenient Route to Synthetic Analogues of the Oxidized Form of High-Potential Iron-Sulfur Proteins”, K. Tanifuji, N. Yamada, T. Tajima, T. Sasamori, N. Tokitoh, T. Matsuo, K. Tamao, Y. Ohki, K. Tatsumi, *Inorg. Chem.* **53**, 4000–4009 (2014). doi.org/10.1021/ic402890k (査読有)

“Highly Coplanar (*E*)-1,2-Di(1-naphthyl)-disilene Involving a Distinct CH– $\pi$  Interaction with the Perpendicularly Oriented Protecting Eind Group”, M. Kobayashi, N. Hayakawa, K. Nakabayashi, T. Matsuo, D. Hashizume, H. Fueno, K. Tanaka, K. Tamao, *Chem. Lett.* **43**, 432–434 (2014). doi:10.1246/cl.131043(査読有)

“Controlled Isospecific Polymerization of  $\alpha$ -Olefins by Hafnium Complex Incorporating a *trans*-Cyclooctanediyl-Bridged [OSSO]-Type Bis(phenolate) Ligand”, N. Nakata, T. Toda, T. Matsuo, A. Ishii, *Macromolecules* **46**, 6758–6764 (2013). doi.org/10.1021/ma401115v (査読有)

“Reactions of a Niobium Nitride Complex Prepared from Dinitrogen: Synthesis of Imide and Ureate Complexes and Ammonia Formation”, F. Akagi, S. Suzuki, Y. Ishida, T. Hatanaka, T. Matsuo, H. Kawaguchi, *Eur. J. Inorg. Chem.* 3930–3936 (2013). DOI:10.1002/ejic.201300172 (査読有)

“Intramolecular [2+2+2] cycloaddition of bis(propargylphenyl)carbodiimides: synthesis of L-shaped  $\pi$ -extended compounds with pyrrolo[1,2-*a*][1,8]naphthyridine corner units”, T. Otani, T. Saito, R. Sakamoto, H. Osada, A. Hirahara, N. Kutsumura, T. Matsuo, K. Tamao, *Chem. Commun.* **49**, 6206–6208 (2013). DOI: 10.1039/c3cc42792g (査読有)

“Synthesis, Structure, and 1-Hexene

Polymerization Catalytic Ability of Group 5 Metal Complexes Incorporating an [OSSO]-Type Ligand”, T. Toda, N. Nakata, T. Matsuo, A. Ishii, *ACS Cat.* **3**, 1764–1767 (2013). doi.org/10.1021/cs4003996 (査読有)

“Sterically demanding imidazolium salts through the activation and cyclization of formamides”, M. Tsimmerman, D. Mallik, T. Matsuo, T. Otani, K. Tamao, M. G. Organ, *Chem. Commun.* **48**, 10352–10354 (2012). DOI: 10.1039/c2cc36329a (査読有)

“A New Binding Motif of Sterically Demanding Thiolates on a Gold Cluster”, J. Nishigaki, R. Tsunoyama, H. Tsunoyama, N. Ichikuni, S. Yamazoe, Y. Negishi, M. Ito, T. Matsuo, K. Tamao, T. Tsukuda, *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 14295–14297 (2012). doi.org/10.1021/ja305477a (査読有)

“Germanone as the First Isolated Heavy Ketone with a Terminal Oxygen Atom”, L. Li, T. Fukawa, T. Matsuo, D. Hashizume, H. Fueno, K. Tanaka, K. Tamao, *Nat. Chem.* **4**, 361–365 (2012). DOI: 10.1038/NCHEM.1305 (査読有)

[学会発表](計18件)

「かさ高い Rind 基を有するジホスフェンの酸化反応」, 辻本祥太・橋爪大輔・松尾司、日本化学会第95春季年会、2015年3月28日、日本大学(千葉県・船橋市)

「ジヒドロジボラン(4)ピリジン付加体」, 金田将平・庄子良晃・橋爪大輔・玉尾皓平・笛野博之・田中一義・松尾司、日本化学会第95春季年会、2015年3月27日、日本大学(千葉県・船橋市)

「かさ高いカルボキシラート配位子の開発と錯形成能」, 西井真実子・羽村将宏・合田舜・松尾司、日本化学会第95春季年会、2015年3月27日、日本大学(千葉県・船橋市)

「かさ高い Rind 基を有するジホスフェンの合成と構造」, 辻本祥太・李保林・橋爪大輔・李永明・辻勇人・玉尾皓平・松尾司、第41回有機典型元素化学討論会、2014年11月28日、宇部市文化会館(山口県・宇部市)

「かさ高い Rind 基を有するジボラン(4)の合成と反応」, 金田将平・庄子良晃・橋爪大輔・玉尾皓平・笛野博之・田中一義・松尾司、第41回有機典型元素化学討論会、2014年11月27日、宇部市文化会館(山口県・宇部市)

「A Series of Hydrodiboron Compounds Stabilized by Bulky Rind Groups」, S. Kaneda, R. Maruhashi, Y. Shoji, K. Tamao, D. Hashizume, H. Fueno, K. Tanaka, T. Matsuo、XXVI International Conference on Organometallic Chemistry、2014年7月15日、ロイトン札幌(北海道・札幌市)

「かさ高い Rind 基を有するリン不飽和化合物の合成研究」, 辻本祥太・李保林・橋爪大輔・李永明・辻勇人・玉尾皓平・松尾司、日本化学会第94春季年会、2014年3月28日、名古屋大学(愛知県・名古屋市)

「発光性ジアリールジシレンの合成」, 早川直輝・小林恵・橋爪大輔・玉尾皓平・笛野博之・田中一義・松尾司、日本化学会第94春季年会、2014年3月27日、名古屋大学(愛知県・名古屋市)

「かさ高い Rind 基を有するジプロモヒドロシランの還元縮合反応」, 水谷慎佑・早川直輝・谷川智春・松尾司、日本化学会第94春季年会、2014年3月27日、名古屋大学(愛知県・名古屋市)

「かさ高い Rind 基を有するジボラン(6)の構造と反応性」, 金田将平・丸橋亮大・庄子良晃・橋爪大輔・玉尾皓平・笛野博之・田中一義・松尾司、日本化学会第94春季年会、2014年3月27日、名古屋大学(愛知県・名古屋市)

「かさ高い Rind 基を有する水素化ホウ素化合物の合成と構造および反応性」, 金田将平・丸橋亮大・松尾司・庄子良晃・橋爪大輔・玉尾皓平・笛野博之・田中一義、第40回有機典型元素化学討論会、2013年12月6日、近畿大学(大阪府・東大阪市)

「ジ(1-ナフチル)ジシレンの合成と構造および光物性」, 早川直輝・中林弘一・松尾司・小林恵・橋爪大輔・玉尾皓平・笛野博之・田中一義、第40回有機典型元素化学討論会、2013年12月6日、近畿大学(大阪府・東大阪市)

「ゲルマノンの反応性の開拓」, 松尾司・藤田直子・堀田朋美・森本達人・谷川智春・李良春・橋爪大輔・玉尾皓平・笛野博之・田中一義、第40回有機典型元素化学討論会、2013年12月5日、近畿大学(大阪府・東大阪市)

「典型元素不飽和結合の電子化学 -14 族元素不飽和化合物の最新化学を中心に-」, 松尾司、第46回有機金属若手の会夏の学校、2013年7月8日、蔵王ロイヤルホテル(宮城県・蔵王町)

「Rind 基で保護されたヘキサシラベンゼンの合成研究」, 早川直輝・松尾司・鈴木克規・橋爪大輔・玉尾皓平、日本化学会第93春季年会、2013年3月23日、立命館大学(滋賀県・草津市)

「非常にかさ高い Rind 基を有するジプロモシランの合成と反応」, 森本達人・松尾司・李良春・蜂屋誠・橋爪大輔・玉尾皓平、日本化学会第93春季年会、2013年3月23日、立命館大学(滋賀県・草津市)

「ゲルマノンの酸素原子移動反応」, 松尾司・堀田朋美・李良春・橋爪大輔・玉尾皓平・笛野博之・田中一義、2013年3月23日、立命館大学(滋賀県・草津市)

「Germanone: The First Isolated Heavy Ketone with a Terminal Oxygen Atom」, T. Matsuo, L. Li, T. Fukawa, K. Tamao, D. Hashizume, H. Fueno, K. Tanaka, The 4th Asian Silicon Symposium (ASiS-4)、2012年10月22日、つくば国際会議場(茨城県・つくば市)

〔図書〕(計3件)

「DOJIN ACADEMIC シリーズ 3 有機ケイ素化学」, 2013年発行。執筆担当: 第3章 多彩な有機ケイ素化合物、第5節 ジシレンとジシリン、p 135-150、松尾 司、関口 章

「高次 空間の創発と機能開発」, 2013年発行。執筆担当: 第1章 新しい 電子系化合物の創製、第10節 共役系ジシレン化合物の構築と機能開発、p 55-59、松尾 司

「CSJ Review 12 未来材料を創出する 電子系の科学」, 2013年発行。執筆担当: Part II 研究最前線、第8節 典型元素不飽和結合の電子化学、p 98-104、松尾 司、関口 章

〔産業財産権〕

出願状況(計0件)

取得状況(計0件)

〔その他〕

ホームページ等

近畿大学理工学部応用化学科応用元素化学研究室

<http://www.apch.kindai.ac.jp/element-folder/index.html>

## 6. 研究組織

### (1)研究代表者

松尾 司 (MATSUO Tsukasa)

近畿大学・理工学部・准教授

研究者番号: 90312800

### (2)研究分担者

橋爪 大輔 (HASHIZUME Daisuke)

独立行政法人理化学研究所・その他部局等・ユニットリーダー

研究者番号: 00293126

### (3)連携研究者

なし