

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 9 日現在

機関番号：13901

研究種目：新学術領域研究(研究領域提案型)

研究期間：2012～2016

課題番号：24109012

研究課題名(和文)低配位ホウ素アニオンの配位子特性に基づく感応性金属錯体の創製と触媒機能

研究課題名(英文)Creation of stimuli-responsive metal complexes based on the ligand properties of low-coordinate boryl anion and their catalytic function

研究代表者

山下 誠(YAMASHITA, Makoto)

名古屋大学・工学研究科・教授

研究者番号：10376486

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 30,200,000円

研究成果の概要(和文)：本研究を通して以下の項目を達成した。(1) 新規な合成法を用いることで、含ホウ素配位子ライブラリに新しく5種の配位子を追加した。(2) PBP配位子ライブラリの配位子群に対して白金、ルテニウム、ロジウム、イリジウムを導入し、対応する錯体を合成、その性質を解明することに成功した。(3) PBP白金錯体触媒によりアルケンのヒドロシリル化が進行、PBPルテニウム錯体触媒によりアルデヒドの水素化が進行、PBPイリジウム錯体触媒によりアルカンおよびアミンボランの脱水素化が進行することを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：Throughout this research, we obtained the following research results. (1) Five kinds of ligands were newly added to the library of boron-containing pincer ligand by using a novel synthetic methods. (2) We have succeeded in synthesis of the corresponding complexes by introduction of platinum, ruthenium, rhodium, and iridium into the PBP ligands in the library and have elucidated their properties. (3) Hydrosilylation of alkene progresses with PBP platinum catalyst, hydrogenation of aldehyde proceeds with PBP ruthenium catalyst, and dehydrogenation of alkane and dimethylamine-borane proceeds with PBP iridium catalyst.

研究分野：有機典型元素化学・有機金属化学・均一系触媒

キーワード：ホウ素 多座配位子 後周期遷移金属錯体 触媒反応 アルカン 脱水素 酸化

1. 研究開始当初の背景

我々は新規アニオン性 sp^2 ホウ素化合物ボリルリチウムがボリル配位子として遷移金属へ導入可能であることを示したが、ボリル配位子が単座配位子であるため、触媒反応を構築する遷移金属錯体としては利用しにくかった。そこで我々はボリル配位子を多座配位子とした PBP ピンサー配位子を新たに設計・合成し、Ir との錯形成を行うことで、ボリル配位子が解離しにくく熱的に非常に安定な PBP-Ir 錯体を合成した。

そこで本研究では、電子供与性の高い PBP ピンサー配位子を有する金属錯体を、金属の d 軌道準位が高い位置に制御された感応性金属錯体種と位置づけ、その均一系錯体触媒反応の開発を目指した。

2. 研究の目的

以下に示す 3 項目を明らかにしていくこととした。第 4 項目は研究途中に得られた成果をもとに途中から新規に設定したが、スペースの都合上詳細な報告は省略する。

(1) 低配位ホウ素アニオン配位子ライブラリの構築および配位子の新規導入法開発

(2) 低配位ホウ素アニオン配位子を有する感応性金属錯体ライブラリの構築

(3) 感応性金属錯体を用いた触媒反応開発

(4) 高ルイス酸性ジボラン(4)化合物の合成と反応性の解明

3. 研究の方法

本研究では、研究目的の項に記した 3 項目を以下の具体的な方法で実行した。すなわち、

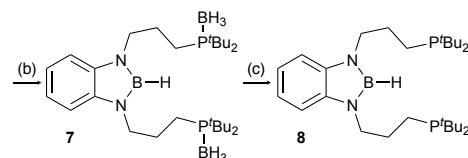
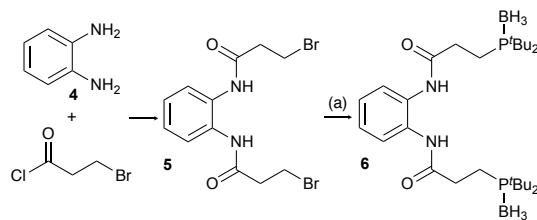
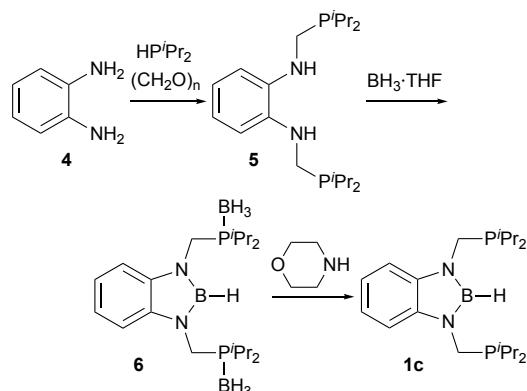
(1) これまでに合成を確立している PBP ピンサー配位子の構造や電子状態に対して摂動を与えることで、遷移金属錯体の電子状態の制御を通じた基質感応性の多様化を試みることで、(2) (1)で得られる配位子群と適切な遷移金属錯体を混合することにより各種錯体合成を行うが、これを前周期および後周期遷移金属における第 4 周期元素および第 5,6 周期元素に分けて検討を行うこと、(3) 高難度触媒反応の進行する条件の検討を行うと共に、目的の反応が全く進行しない場合は各種 NMR や X 線結晶構造解析を駆使して、生成した錯体の構造決定を行い、問題点がどこにあるかを解明すること、である。

4. 研究成果

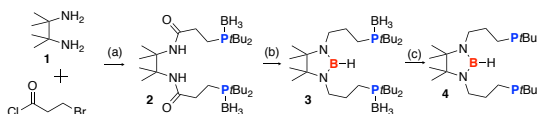
以下研究目的の欄に記した項目別に述べる。

(1) 低配位ホウ素アニオン配位子ライブラリの構築および配位子の新規導入法開発

図に示した合成経路に従い、主に 3 種の新規 PBP 配位子を合成、一部の化合物については側鎖の長さが異なる誘導体についても合わせて合成することができた。



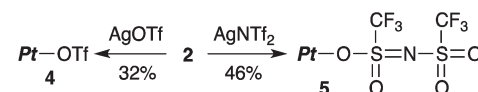
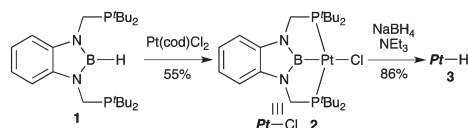
(a) $Bu_2PH \cdot BH_3$, tBuLi ; (b) $BH_3 \cdot THF$; (c) *N*-acetylenediamine



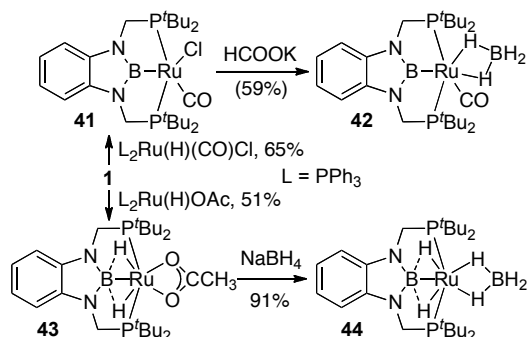
(a) $nBuLi$, $nBu_2PH \cdot BH_3$; (b) $BH_3 \cdot THF$; (c) *N*-acetylenediamine

(2) 低配位ホウ素アニオン配位子を有する感応性金属錯体ライブラリの構築

既報の PBP 配位子と $Pt(cod)Cl_2$ を反応させることで、対応する $[PBP]PtCl$ 錯体を合成した。これにヒドリド反応剤を作用させることで、対応するヒドリド錯体も合成可能であった。また、 $[PBP]PtCl$ 錯体に銀塩を作用させることで、対応する $Pt-OTf$ 錯体または $Pt-NTf_2$ 錯体を合成した。いずれの錯体も X 線結晶構造解析により典型的な平面 4 配位型の構造であることがわかった。 $[PBP]PtH$ 錯体の 1H NMR スペクトルにおいてヒドリド配位子は 7.92 ppm という高磁場に三重線を示し、IR スペクトルにおける $Pt-H$ 伸縮振動は 1735 cm^{-1} に観測された。これらの特徴的なシグナルはヒドリド配位子のトランス位にあるボリル配位子が強いトランス影響を持つためであると考えられる。



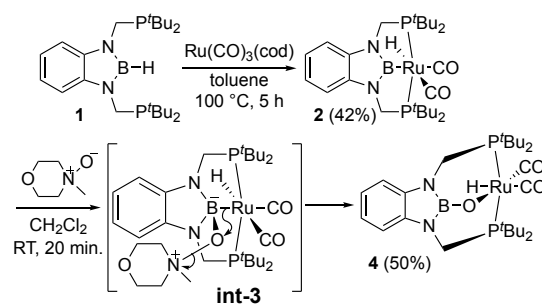
既報の PBP 配位子 **1** を $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ru}(\text{H})(\text{CO})\text{Cl}$ と反応させることで、 $(\text{PBP})\text{Ru}(\text{CO})\text{Cl}$ 錯体を合成した。 $(\text{PBP})\text{Ru}(\text{CO})\text{Cl}$ 錯体は X 線結晶構造解析によりカルボニル配位子を頂点とする正方錐構造であることがわかった。また、Ru–Cl 結合距離は 2.4387(17) Å で、対応する PCP クロロカルボニル錯体の Ru–Cl 距離が 2.4200(17) Å よりも長いことから、ボリル配位子の高いトランス影響を確認できた。一方、Ru–C 結合距離は 1.779(7) Å、カルボニル配位子の IR スペクトルにおける CO 伸縮振動は 1907 cm^{-1} であり、これらは対応する PCP クロロカルボニル錯体のものと同程度であった。これはボリル配位子が σ -donor として作用しており、カルボニル配位子にはあまり大きな影響を与えないと考えることができる。 $(\text{PBP})\text{Ru}(\text{CO})\text{Cl}$ 錯体を水素化ホウ素ナトリウムと反応させることで、配位子交換反応が進行して $(\text{PBP})\text{Ru}(\text{CO})(\mu^2\text{-BH}_4)$ 錯体が生成した。X 線結晶構造解析により BH_4^- 配位子が μ^2 型で配位した 6 配位構造であることがわかった。Ru–C 結合距離は 1.825(6) Å、カルボニル配位子の CO 伸縮振動は 1929 cm^{-1} であり、それぞれ $(\text{PBP})\text{Ru}(\text{CO})\text{Cl}$ 錯体に比べて伸長および高波数シフトしていた。これは BH_4^- 配位子がカルボニル配位子のトランス位に配位した際のトランス影響で、 $(\text{PBP})\text{Ru}(\text{CO})\text{Cl}$ 錯体に比べて Ru–C 結合が長くなり、これにより Ru からカルボニル配位子への π -逆電子供与が大きくなったからであると考えられる。



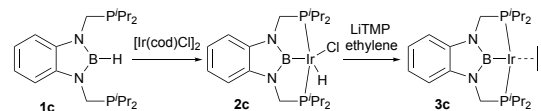
一方、既報の PBP 配位子 **1** に $(\text{Ph}_3)_2\text{Ru}(\text{H})\text{OAc}$ 錯体を作用させることで(上図)、 $(\text{PBP})(\mu\text{-H})_2\text{RuOAc}$ 錯体を合成した。X 線結晶構造解析により、アセタト配位子が η^2 型で配位した構造であり、2 つのヒドリド配位子はホウ素原子に近い位置にあることがわかった。 $(\text{PBP})(\mu\text{-H})_2\text{RuOAc}$ 錯体は ^1H NMR スペクトルにおいてヒドリド配位子のシグナルが広幅化しており、 ^{11}B 核のデカップルにより鋭い三重線を与えたことから、ヒドリド配位子とホウ素原子の相互作用が確認できた。 $(\text{PBP})(\mu\text{-H})_2\text{RuOAc}$ 錯体は水素化ホウ素ナトリウムとの反応で配位子交換が進行して、 $(\text{PBP})(\mu\text{-H})_2\text{Ru}(\mu^2\text{-BH}_4)$ 錯体が生成した。X 線結晶構造解析により、 BH_4^- 配位子が μ^2 型で配位していることで、Ru 周りには 4 個のヒドリド配位子が存在することがわかった。 $(\text{PBP})(\mu\text{-H})_2\text{Ru}(\mu^2\text{-BH}_4)$ 錯体のホウ素原子に近

い 2 つのヒドリド配位子は $(\text{PBP})(\mu\text{-H})_2\text{RuOAc}$ 錯体と同様に広幅化した ^1H NMR シグナルを示し、同様にヒドリド配位子とホウ素原子の相互作用を確認できた。

既報の PBP 配位子に対して $\text{Ru}(\text{CO})_3\text{Cl}$ を作用させることで $[\text{PBP}]\text{Ru}(\text{H})(\text{CO})_2$ 錯体が得られ、これに対して NMO を作用させることで、B–Ru 結合に酸素原子が挿入した形の $[\text{PBPO}]\text{Ru}(\text{H})(\text{CO})_2$ 錯体が生成した。錯体の結晶構造では B–O–Ru 角度が直角に近いことから、O–Ru 間での $\pi\text{-d}\pi$ 相互作用が小さいことを明らかにした。

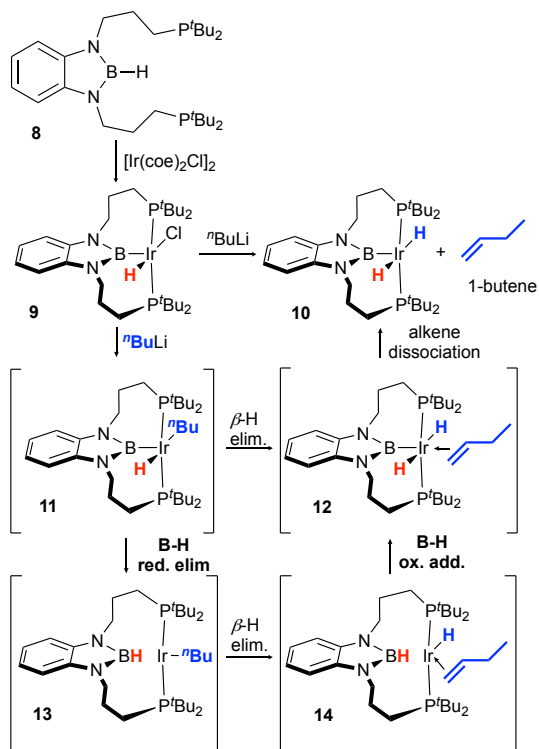


(1)で新規に合成した *iPr* 基置換の PBP 配位子を $[\text{Ir}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ と反応させることで対応する 5 配位の $(\text{PBP})\text{Ir}(\text{H})\text{Cl}$ 錯体を合成した。この錯体はエチレン存在下で LiTMP と反応させることで Ir 中心の還元反応が進行し、Ir(I)エチレン錯体が得られた。これらの構造は既報のものと同様であったが、*iPr* 基の導入により金属周りが空いたことで、P–Ir 距離の短縮が観測された。

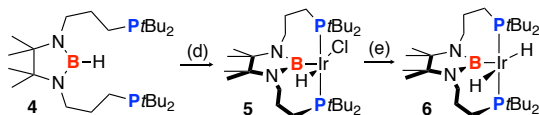


(1)で新規に合成した側鎖が長く *tBu* 基が置換した PBP 配位子に対して $[\text{Ir}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ を反応させることで同様に 5 配位の $(\text{PBP})\text{Ir}(\text{H})\text{Cl}$ 錯体を合成した。X 線結晶構造解析によりこの錯体はホウ素平面と $(\text{PBP})\text{Ir}$ 平面が大きくねじれた構造を取っていることがわかった。 CDCl_3 溶液中、室温で非等価に観測された ^{31}P NMR シグナルは、 $50\text{ }^\circ\text{C}$ に加熱することで 1 本のシグナルに融合したことから、ねじれた構造のフリッピングが起こっていることも判明した。また、この錯体に対して *n*-BuLi を作用させると、アルキルヒドリド錯体ができるという予想に反して $(\text{PBP})\text{Ir}(\text{H})_2$ 錯体が生成した。まず *n*-BuLi がクロロ配位子と置換反応してアルキルヒドリド錯体が生成した後に、 β -ヒドリド脱離および 1-butene の解離を伴ってジヒドリド錯体が生成したと考えられる。実際に反応混合物の ^1H NMR スペクトルにおいて 1-butene のシグナルが観測されている。アルキルヒドリド錯体からの β -ヒドリド脱離が室温という穏和な条件で進行した理由の 1 つとして、側鎖が長いことでボリル配位子とヒドリド配位子が還元的脱離して 1 価のアルキル Ir 錯体を与え、ここから β -ヒド

リド脱離が進行することで反応を加速している可能性も考えている。



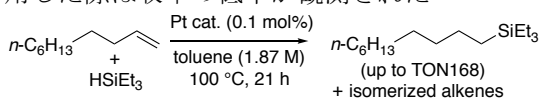
(1)で新規に合成した側鎖が長く脂肪族骨格を持つ *t*Bu 基が置換した PBP 配位子についても同様に $[\text{Ir}(\text{coe})_2\text{Cl}]_2$ と反応させることで 5 配位の $(\text{PBP})\text{Ir}(\text{H})\text{Cl}$ 錯体を合成し、次いで *n*-BuLi を作用させることで対応するジヒドリド錯体を合成した。得られた $(\text{PBP})\text{Ir}(\text{H})\text{Cl}$ 錯体はベンゾ縮環 PBP 配位子を有する錯体と同様にねじれた構造をとっていることが X 線結晶構造解析により明らかとなった。



(d) $[\text{Ir}(\text{coe})_2\text{Cl}]_2$; (e) *n*-BuLi.

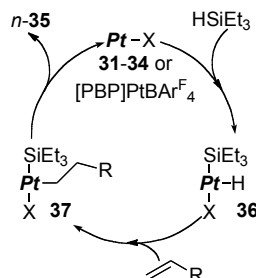
(3) 感応性金属錯体を用いた触媒反応開発

(2)で合成した得られた $(\text{PBP})\text{PtCl}$ 錯体はアルケンのヒドロシリル化反応において触媒活性を示すことがわかった。1-decene と HSiEt_3 の混合物に触媒量の錯体を添加して、トルエン中 100 °C で 21 時間加熱すると、ヒドロシリル化生成物が 16.8% の収率で得られた。この際、分岐シリル体は観測されなかったが、アルケンの異性化生成物が多く観測された。極性の高い溶媒 (THF, PhCl, DMF) を使用した際は収率の低下が観測された。

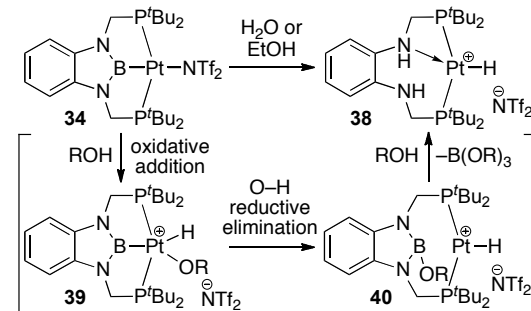
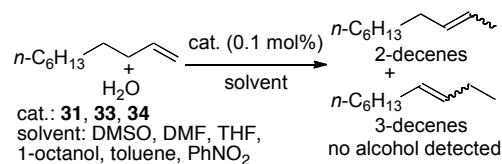


このヒドロシリル化反応は典型的な Chalk-Harrod 機構¹⁷で進行しているものと考えられる。すなわち、白金錯体に対してヒドロシランが酸化的付加してヒドリドシリル白金錯体 **36** を与え、**36** の Pt-H 結合にアルケンが挿入してアルキルシリル錯体 **37** となり、

最後に C-Si 結合の還元的脱離が起こることで生成物のアルキルシラン *n*-**35** を与えると共に触媒が再生するという機構である。触媒反応が進行している際は、¹H および ³¹P NMR スペクトルにおいて出発の錯体以外は観測されなかった。カチオン性のシリル白金錯体の関与も可能性として考えられるが、酸化的脱水素シリル化生成物が観測されなかったことから、その可能性は低いと考えている。

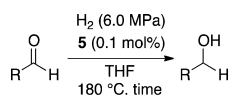


一方、得られた Pt 錯体を用いて末端アルケンの触媒的水和反応を試みた。触媒量の Pt 錯体を各種溶媒中で 1-decene および水と混合したところ、異性化したアルケンのみが生成物として観測され、アルコール生成物は得られなかった。アルケンの異性化が進行したということは、反応中間体に金属ヒドリド錯体が生成していると考えられるため、反応機構を解析するために中間体の検出を試みた。解離しやすい NTf_2 配位子を持つ Pt 錯体を水またはアルコールと反応させると、PBP 配位子からホウ素が脱離したカチオン性ヒドリド錯体を得られた。この錯体は O-H 結合の酸化的付加によるアルコキシヒドリド錯体の生成、続く B-O 結合の還元的脱離による 2 価のヒドリド白金錯体の生成、続く B-N 結合の加水分解によって得られたと考えている。



合成した PBP-Ru 錯体の一部は脂肪族アルデヒドの水素化触媒として作用することがわかった。S/C = 10000 で、無溶媒、水素加圧下でアルデヒドを 180 °C で反応させて、生成物をガスクロマトグラフィーにより解析した。ベンズアルデヒドおよびその *p*-CF₃ 置換体では収率良く対応するアルコールが得られた。*p*-OMe 誘導体では少し収率が低下したが、他の位置に置換した誘導体や 2-フリル、

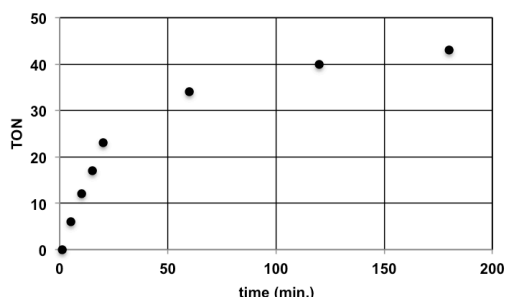
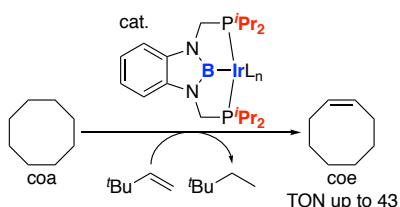
p-MeOCOC₆H₄ 誘導体では良い収率でアルコールが得られた。3級・2級・1級の脂肪族アルデヒドもこの反応に適用可能であった。



run	R	time (h)	yield (%) ^b	run	R	time (h)	yield (%) ^b
1		20	95	6		21	72
2		21	91	7		21	75
3		20	49	8		21	71
4		20	77	9		23	81
5		20	76	10		23	77

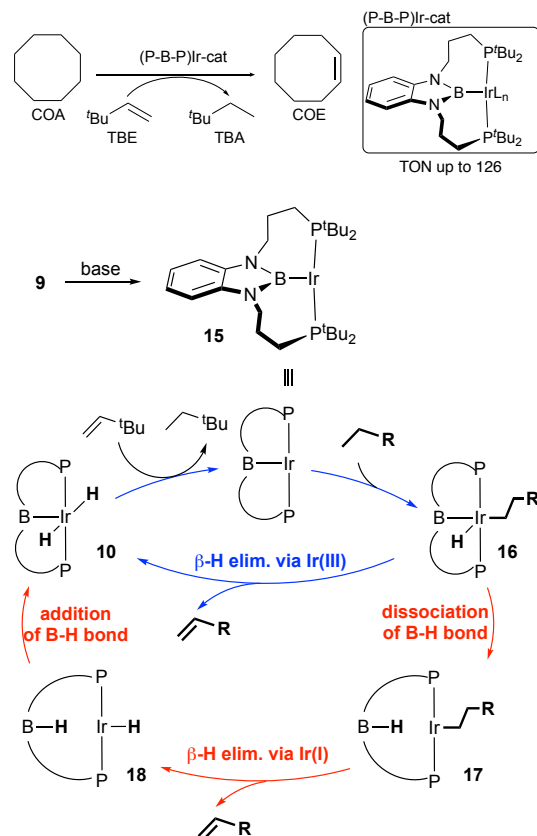
^aConditions: aldehyde (10 mmol), **5** (10 μmol), THF (2.0 mL).
^bYields were estimated by the ¹H NMR spectrum with 1,3,5-trimethoxybenzene as an internal standard.

(2)で合成した *i*Pr 基置換の(PBP)Ir(H)Cl 錯体および(PBP)Ir(C₂H₄)エチレン錯体をシクロオクタン脱水素移動反応に適用した。水素受容体である *tert*-butylethylene 存在下、錯体をシクロオクタンと共に加熱したところ、最高 TON 43 で脱水素化生成物であるシクロオクテンが得られることがわかった。GC による反応追跡を行ったところ、開始 1 時間以内に錯体の分解を伴って反応は収束へ向かっていることがわかった。

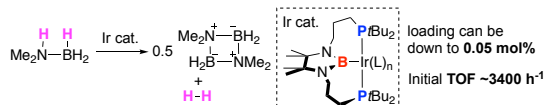


(2)で合成した側鎖が長く *t*Bu 基が置換した PBP 配位子を持つ 5 配位の(PBP)Ir(H)Cl 錯体を前項と同様にシクロオクタン脱水素移動反応に適用した。側鎖が短い誘導体では全く触媒活性を示さなかったのに対し、この錯体は最高で TON 126 の活性を示した。これはアルカンの C-H 結合が Ir(I)に酸化的付加した際に発生するアルキルヒドリド Ir(III)錯体からホウ素と水素が脱離することで Ir(I)アルキル錯体が発生、ここからのβ-水素脱離が加速

したことが一因ではないかと推定している。



(2)で合成した側鎖が長く脂肪族骨格を持ち *t*Bu 基が置換した配位子を有する (PBP)Ir(H)Cl および (PBP)Ir(H)₂ 錯体はジメチルアミンボランの脱水素化において高効率な触媒として作用することを明らかにした。触媒量は 0.05 mol%まで減ずることが可能であり、反応初期の TOF は約 3400/h となった。これはこれまでに報告された最高のものに次ぐ活性の高さであり、含ホウ素ピンサー配位子を用いた場合にも高効率な触媒反応が進行することを明らかにすることができた。



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 18 件)

① "Cleaving Dihydrogen with Tetra(*o*-tolyl)diborane(4)": Tsukahara, N.; Asakawa, H.; Lee, K.-H.; Lin, Z.; Yamashita, M., *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 2593-2596. doi: 10.1021/jacs.7b00924. 査読有

② "Ring Contraction of a Pinacolatoboryl Group To Form a 1,2-Oxaboretane Ring: Reaction of Unsymmetrical Diborane(4) with 2,6-Dimethylphenyl Isocyanide": Katsuma, Y.; Asakawa, H.; Lee, K.-H.; Lin, Z.; Yamashita, M., *Organometallics* **2016**, *35*, 2563-2566. 査読有

doi: 10.1021/acs.organomet.6b00468.

③ "Direct and Base-Catalyzed Diboration of Alkynes Using the Unsymmetrical Diborane(4), pinB-BMe₂": Kojima, C.; Lee, K.-H.; Lin, Z.; Yamashita, M., *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 6662-6669. 査読有
doi: 10.1021/jacs.6b03686.

④ "A long-tethered (P-B-P)-pincer ligand: synthesis, complexation, and application to catalytic dehydrogenation of alkanes": Kwan, E. H.; Kawai, Y. J.; Kamakura, S.; Yamashita, M., *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 15931-15941. 査読有
doi: 10.1039/C6DT02075E.

⑤ "The Organometallic Chemistry of Boron-Containing Pincer Ligands based on Diazaboroles and Carboranes": Yamashita, M., *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2016**, *89*, 269-281. 査読有
doi: 10.1246/bcsj.20150355.

⑥ "Lowering the Reduction Potential of a Boron Compound by Means of the Substituent Effect of the Boryl Group: One-Electron Reduction of an Unsymmetrical Diborane(4)": Asakawa, H.; Lee, K.-H.; Furukawa, K.; Lin, Z.; Yamashita, M., *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 4267-4271. 査読有
doi: 10.1002/chem.201406609.

⑦ "Synthesis of Pincer Iridium Complexes Bearing a Boron Atom and iPr-Substituted Phosphorus Atoms: Application to Catalytic Transfer Dehydrogenation of Alkanes": Tanoue, K.; Yamashita, M., *Organometallics* **2015**, *34*, 4011-4017, doi: 10.1021/acs.organomet.5b00376.

⑧ "Facile scission of isonitrile carbon-nitrogen triple bond using a diborane(4) reagent": Asakawa, H.; Lee, K.-H.; Lin, Z.; Yamashita, M., *Nat. Commun.* **2014**, *5*, 4245. 査読有
doi: 10.1038/ncomms5245.

⑨ "Synthesis, Structure, and Bonding Properties of Ruthenium Complexes Possessing a Boron-Based PBP Pincer Ligand and Their Application for Catalytic Hydrogenation": Miyada, T.; Kwan, H. E.; Yamashita, M., *Organometallics* **2014**, *33*, 6760-6770. 査読有
doi: 10.1021/om500585j.

⑩ "Trial for anti-Markovnikov Hydration of 1-Decene Using Platinum Complexes Bearing a PBP Pincer Ligand, Inducing Alkene Isomerization and Decomposition of PBP Ligand": Ogawa, H.; Yamashita, M., *Chem. Lett.* **2014**, *43*, 664-666. 査読有
doi: 10.1246/cl.131208.

⑪ "Oxidative Addition of a Strained C-C Bond onto Electron-Rich Rhodium(I) at Room Temperature": Masuda, Y.; Hasegawa, M.; Yamashita, M.; Nozaki, K.; Ishida, N.; Murakami, M., *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 7142-7145. 査読有
doi: 10.1021/ja403461f.

⑫ "Oxygenation of a Ruthenium Complex Bearing a PBP-Pincer Ligand Inducing the

Formation of a Boronate Ligand with a Weak Ru-O Bond": Miyada, T.; Yamashita, M., *Organometallics* **2013**, *32*, 5281-5284. 査読有
doi: 10.1021/om400915x.

⑬ "Platinum complexes bearing a boron-based PBP pincer ligand: synthesis, structure, and application as a catalyst for hydrosilylation of 1-decene": Ogawa, H.; Yamashita, M., *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 625-629. 査読有
doi: 10.1039/C2DT31892J

⑭ "Tandem Hydroformylation/Hydrogenation of Alkenes to Normal Alcohols Using Rh/Ru Dual Catalyst or Ru Single Component Catalyst": Takahashi, K.; Yamashita, M.; Nozaki, K., *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 18746-18757. 査読有
doi: 10.1021/ja307998h.

[学会発表] (計 9 6 件)

①テトラアリアルジボラン(4)と水素分子の反応機構解析 塚原菜那・浅川博祈・山下誠・Lee Ka-Ho・Lin Zhenyang 日本化学会第97 春季年会 慶應大学日吉キャンパス 2017年3月16日 1E8-13
他 9 5 件

[図書] (計 1 件)

"Boryl Anions": Yamashita, M.; Nozaki, K., In *Synthesis and Application of Organoboron Compounds*, Fernández, E.; Whiting, A., Eds. Springer International Publishing: 2015; Vol. 49, pp 1-37.

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

[その他]

ホームページ等

<http://oec.chembio.nagoya-u.ac.jp/>

6. 研究組織

(1)研究代表者

山下 誠 (YAMASHITA, Makoto)
名古屋大学・大学院工学研究科・教授
研究者番号: 1 0 3 7 6 4 8 0

(2)研究分担者

なし

(3)連携研究者

なし

(4)研究協力者

なし